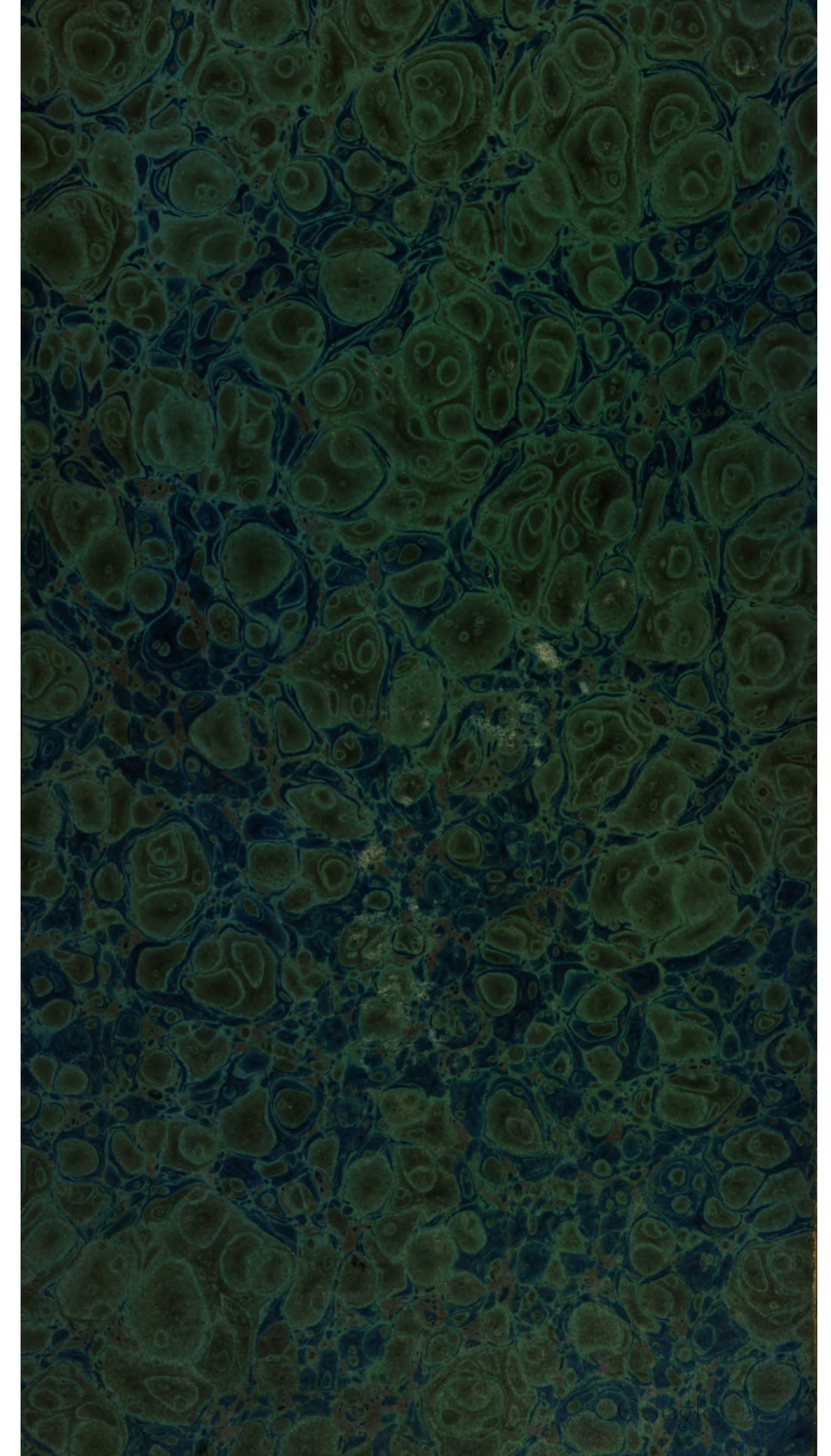
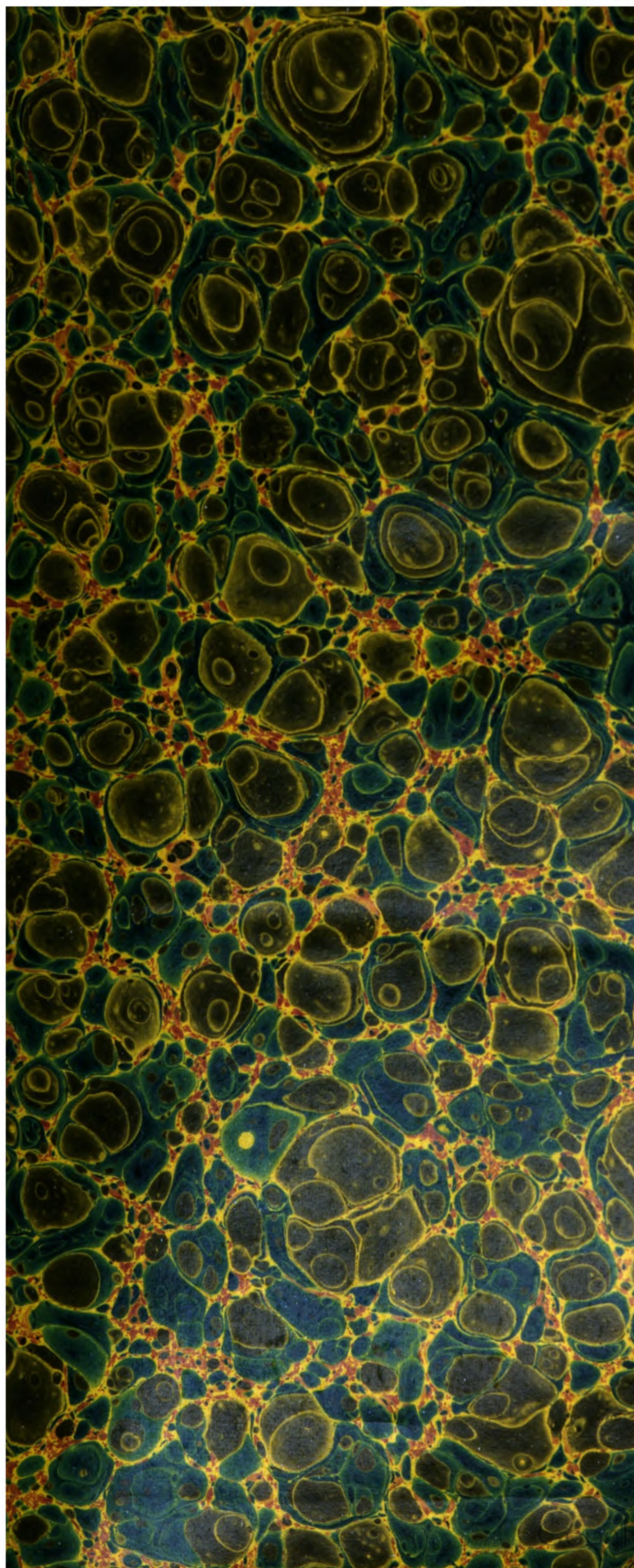




JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

JAHRGANG 1850.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1850.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BATH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

EIN UND FUNFZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

EINBRODT, FRESENIUS, LUDWIG, PETZHOLDT, RICHTER,
A. u. H. SCHLAGINTWEIT, E. SCHMIDT, SCHÖNBEIN,
SCHULZE, STEIN, WAGNER. WILDENSTEIN, WOLFF.

LEIPZIG 1850.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt

des ein und funfzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und Achtes Heft.

I.

Untersuchung der „schwarzen Erde" (Tschernosem) des südlichen Russland.

Von

Alexander Petzholdt.

Bei der bessern Einsicht, welche wir in der neueren Zeit in die Bedeutung des Bodens für die Pflanzenernährung erlangt haben, konnte es nicht fehlen, dass sich die Zahl der Bodenuntersuchungen sehr vergrösserte, und zwar nicht nur indem man früher noch nicht untersuchte Bodenarten jetzt einer genauen Prüfung unterwarf, sondern auch indem man viele Bodenarten, die bereits früher ihren Untersucher gefunden hatten, abermals analysirte; zumal eine solche Revision um so nöthiger erschien, als die Fortschritte der analytischen Chemie so wie der Mikroskopie, jedenfalls gestatteten, heut zu Tage Bodenanalysen anzustellen, deren Brauchbarkeit viel grösser war, als die Mehrzahl der älteren Bodenuntersuchungen.

Unter solchen Umständen darf es daher nicht befremden, wenn wir in dem Zeitraume der letztverflossenen 13 Jahre auf mehrfache Untersuchungen des im südlichen Russland so weit verbreiteten äusserst fruchtbaren Bodens, der sogenannten „Schwarzerde" (Tschernosem) stossen, indem zuerst im Jahre 1837 eine Untersuchung dieses Bodens von Hermann in Moskau erschien (vergl. diess. Journ. XII, 277 ff.), an welche sich später die Arbeit von Phillips und Payen (vergl. *the Geology of Russia in Europe etc. by Murchison Vol. I, p. 559 ff.*) und zuletzt die von Schmid in Jena (vergl. Bulletin der Petersburger Akademie VIII, 162 ff. a. d. Journ. XLIX, 133.) anschloss.

Obschon nun unsere Kenntniss des Tschernosem durch die genannten Arbeiten und zumal durch die Schmid's, welche allen Anforderungen an eine tüchtige Bodenuntersuchung entspricht, sehr gefördert worden ist, so erscheint mir aber doch damit die Untersuchung des Tschernosem noch keineswegs abgeschlossen, da nach Schmid's eigenem Ausspruche in den seiner Abhandlung angehängten Schlussfolgerungen aus der chemischen Zusammensetzung des Bodens weder die Ursache seiner hohen Fruchtbarkeit, noch etwas, was auf seine Entstehung mit Sicherheit hinweist, hervorgeht.

Bei solcher Sachlage hielt ich mich für berechtigt, den Tschernosem abermals einer chemischen Prüfung zu unterwerfen, zumal sich mir schon von vorn herein gewisse Haltpunkte darboten, welche auf die Möglichkeit einer glücklichen Lösung der hierher gehörigen Fragen hinwiesen.

Als ich nämlich im Jahre 1849 eine Reise in die russischen Gouvernements Räsan, Tambow, Pensa, Saratow, Kasan u. s. w. unternahm, wo bei der grossen Verbreitung, welche der Tschernosem in den genannten Gouvernements zeigt, sich überall reiche Gelegenheit darbot, den allgemeinen Einfluss, welchen dieser Boden auf die Vegetation ausübt, so wie seine Lagerungs- und anderen Verhältnisse zu studiren, so konnte ich recht wohl beobachten, dass der Tschernosem unter übrigens gleichen klimatischen Verhältnissen doch nicht überall die gleiche Fruchtbarkeit besitze. Wenn ich nun überlegte, dass die Fruchtbarkeit des Bodens bei sonst günstigen klimatischen Einflüssen abhängig ist von der Mächtigkeit der Ackerkrume, von der Beschaffenheit des Untergrundes, von der Lage und, damit zusammenhängend, von der Bodenfeuchtigkeit, vor allem aber von der chemischen Zusammensetzung; und wenn ich dann beobachtete, dass an verschiedenen Orten, bei gleicher Mächtigkeit des Tschernosem (so dass der fremdartige, in verschiedenen Gegenden verschiedene Untergrund auf die eigentliche Ackerkrume von keinem Einfluss sein konnte), bei gleicher Lage so wie gleichen Feuchtigkeitsverhältnissen dennoch eine verschiedene Fruchtbarkeit sich zeigte, so blieb nichts übrig, als eine Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung des Bodens als den Grund dieser Erscheinung zu vermuthen, obschon die äusseren physikalischen Eigenschaften des Tschernosem, wie

z. B. Farbe, Consistenz u. s. w., so weit ich ihn an von einander sehr entlegenen Gegenden kennen gelernt habe, überall dieselben schienen.

Ich theile daher im Nachstehenden die Resultate meiner Untersuchung von Tschernosem mit, welcher einem Gute im Tambow'schen Gouvernement entnommen wurde, und gedenke durch Zusammenstellung dieser von mir gewonnenen Resultate mit den von Schmid, Payen und Hermann erlangten zu zeigen, dass der verschiedenen Gegenden angehörige Tschernosem verschieden ist, so wie denn auch die Untersuchung dieses Tschernosem weder die Frage nach den Ursachen seiner hohen Fruchtbarkeit noch nach der Art seiner Entstehung unbeantwortet lässt.

Der von mir untersuchte Tschernosem stammt von einem Uwaroff'schen Gute des Kreises Kirsanow im Gouvernement Tambow. Er ist in den nachfolgenden Tabellen unter A. B. C. aufgeführt, und zwar bezeichnet:

A, einen gedüngten Tschernosem, auf welchem man Hanf, Mohn, Kartoffeln, Kohl und andere Gemüse baut;

B, ist Tschernosem eines niemals gedüngten Graslandes, und zwar aus einer solchen Tiefe genommen, bis zu welcher die Wurzeln der Pflanzen nicht herabdrangen, also durchaus jungfräulicher Boden;

C, endlich ist ebenfalls niemals gedüngter Tschernosem, jedoch von der Oberfläche eines Feldes entnommen, welches stets, soweit man sich dessen entsinnen kann, nach den Regeln der Dreifelderwirthschaft (aber ohne Düngung) benutzt wurde.

Mechanische Untersuchung des Tschernosem.

Alle 3 Bodenarten besitzen trocken eine dunkelgraubraune, feucht dagegen eine braunschwarze Farbe. Sie bestehen aus grossen und kleinen Brocken, mit vielem sehr feinen Staube untermengt und zwar zeigen die grossen wie kleinen Brocken in trocknem Zustande eine sehr bedeutende Festigkeit, da man die grösseren nur mit Anstrengung zerbrechen, die kleineren aber zwischen den Fingern fast gar nicht zerdrücken kann; so wie man sie jedoch anfeuchtet, so zergehen sie alsbald zu einem sehr fett und schlüpfrig anzufühlenden Schlamm. Deutlicher Thongeruch fehlt. Bei allen drei Bodenarten blieb, als man sie

dem Schlämmprocess unterwarf, eine geringe Menge sehr feinkörnigen Sandes zurück, der nur selten Gesteinsbrocken von Erbsen- und Bohnengrösse beigemengt enthielt (1 Kilogramm des Bodens C, einem möglichst sorgfältigen Schlämmprocesse unterworfen, liess 31,115 Grm., also 3,11 p. C. solchen mit Gesteinsbrocken sparsam untermengten Sandes zurück; ein zweiter Schlämmprocess, mit C angestellt, ergab 5,09 p. C. Der Boden B gab einmal 0,25 p. C., das andere mal 0,94 p. C.; Boden A, nachdem Glas, Ziegel, Schlacken, Knochen u. s. w., so weit sich dies thun liess, entfernt worden waren, gab 1,66 p. C.). Eine Ausnahme machte natürlich der gedüngte Boden A, in welchem schon vor dem Schlämmen grössere und kleinere Stückchen Ziegel, Glas, Schmiedeschlacken, Holz, Kohle, Knochen, Schalen von Haselnüssen, Wurzelfasern u. s. w., offenbar durch die Düngung herbeigeführt, erkannt wurden.

Die weitere mineralogische Untersuchung des beim Abschlämmen zurückgebliebenen Sandes zeigte, zumal unter der Lupe, vollkommen abgerundete Körner, die meistens völlig farblos, durchsichtig und glänzend, hin und wieder mit ebenso durchsichtigen oder auch nur durchscheinenden weissen, milchweissen, gelben, rosarothen, fleischfarbigen und hellbraunen, immer aber stark glänzenden Körnern gemengt waren; nur äusserst selten stiess man auf solche, welche sich undurchsichtig, braun, schwarzbraun und schwarz, so wie glanzlos zeigten. Bei der Kleinheit dieser Mineralien war es nicht wohl möglich, von jeder Art eine hinreichende Menge zu isoliren und durch eine besondere chemische Untersuchung ihre mineralogische Beschaffenheit weiter festzustellen; dem Anschein und ihrer Härte nach gehört die bei weitem grösste Anzahl zur Quarzfamilie. Unter der Lupe betrachtet, und wohl auch schon bei den grösseren mit blossem Auge, hatten diese Körnchen das Ansehn von Bergkrystallen, Rosenquarzen, Milchquarzen, Chalcedonen, Carneolen u. s. w. und gewährten bei ihrem wohlabgeschliffenen und glänzenden Zustande einen überraschend schönen Anblick.

Die Gesteinsbrocken dagegen liessen sich, mit Ausnahme eines einzigen Falles, wo ich ein Stückchen Feldspath fand, sämmtlich als Bruchstücke verschiedener Sandsteinvarietäten erkennen. Bald zeigten sich solche, in denen die Quarzkörnchen (ihrem Ansehen nach identisch mit den lose im abgeschlämmten Rück-

stande vorkommenden, die Hauptmasse desselben ausmachenden Körnchen) durch ein quarziges Bindemittel verkittet waren; in anderen war dieses Bindemittel Thon, in wieder anderen Eisenoxyd oder Kalk u. s. w. In einigen Fällen wurden durch Kleinheit der Körnchen bei quarzigem Bindemittel, die Uebergänge zu Quarzfels und splittrigem Hornstein bewirkt, wie ja solche Erscheinungen als häufig in den Sandsteinformationen vorkommend, jedem Geognosten hinreichend bekannt sind.

Die eigentlich mikroskopische Untersuchung des Bodens liess neben formlosen undurchsichtigen schwarzen Klumpen (den humosen Substanzen des Bodens angehörig) und neben den so eben beschriebenen mineralogischen Körpern, nur noch in A und C Fragmente vom Kieselskelett der Epidermis mehrerer Gräser erkennen; der Boden B war frei von solchen Beimengungen.

Chemische Untersuchung des Tschernosem.

Der hierbei eingeschlagene Gang der Untersuchung war wesentlich der von Fresenius angegebene. Die durch ein feines Sieb von allen gröberen Theilen getrennten Bodenarten wurden zur Bestimmung der Menge organischer Substanzen, nachdem sie vorher bei 115—120° C. getrocknet worden waren, in einer flachen Platinschale bis zur vollkommenen Zersetzung der organischen Körper geglüht; die Glührückstände wurden hierauf mit Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht wiederholt übergossen und auf dem Sandbade wiederholt zur Trockne gebracht; die trockne Masse mit Salzsäure befeuchtet, und später mit Wasser bis zur Erschöpfung ausgezogen. Durch Wägung des unlöslichen Rückstandes erfuhr man die Substanzmenge, welche der so behandelte Tschernosem an die Salzsäure und respective an das Wasser abgetreten hatte. Nicht nur die sauren Wasserauszüge wurden nach den bekannten Methoden weiter untersucht, sondern man schloss auch den in Salzsäure ungelösten Rückstand theils mit kohlensaurem Kali und Natron, theils mit Aetzbaryt in der Glühhitze auf, um eine Einsicht in die chemische Constitution auch dieses Theiles des Bodens zu erlangen. Zur Bestimmung des Chlors wurden möglichst grosse Mengen des schwach geglühten Bodens (30—40 Grm.) mit salpetersaurem Wasser behandelt. Jeder Theil der Untersuchung ist wenigstens zweimal und wenn sich unzulässige Differenzen zeigten, zum dritten und

vierten Mal wiederholt worden*), so dass die in den Tabellen aufgeführten Zahlen als Mittelzahlen eine um so grössere Glaubwürdigkeit verdienen.

100 Theile Tschernosem enthielten:

	A.	B.	C.
Organische Substanzen (Boden bis 120° C getrocknet)	18,18%	9,48%	8,28%
Stickstoff (Boden bei 120° C getrocknet)	0,77%	0,33%	0,30%
In Salpetersäure lösliche Substanzen (der Boden vorher geglüht)	18,15%	20,59%	12,00%
In Salzsäure unlösliche Substanzen (der Boden vorher geglüht)	81,85%	79,41%	88,00%.

100 Theile der in der salzsauren Lösung befindlichen Substanz des Bodens enthielten:

	A.	B.	C.
Chlor	0,04%	0,05%	0,08%
Schwefelsäure	1,45%	0,52%	1,76%
Phosphorsäure	3,00%	0,88%	1,50%
Kalk	12,91%	21,63%	7,36%
Magnesia	4,52%	6,66%	4,90%
Eisenoxyd	54,50%	53,31%	78,02% (Eisenoxyd und Thonerde)
Thonerde	6,11%	5,76%	
Kali	12,81%	6,50%	5,30%
Natron	4,80%	4,80%	3,59%
	100,14	100,11	101,31.

100 Theile des in Salzsäure unlöslichen Antheiles des Bodens waren zusammengesetzt aus:

	A.	B.	C.
Kieselerde	86,67%	90,85%	88,85%
Eisenoxyd	1,84%	1,93%	1,98%
Thonerde	5,77%	4,99%	5,68%
Kalk	0,32%	0,81%	0,55%
Magnesia	0,16%	Spuren	Spuren
Kali	4,26%	1,89%	3,50%
Natron	1,76%	0,97%	1,80%
	100,78	101,44	102,36.

Hierzu muss ich noch bemerken, dass die Menge von Kalk und wohl auch von Magnesia, welche der salzsaure Auszug des geglühten Bodens enthielt, zum Theil als kohlensaure und zum Theil als kieselsaure Salze ursprünglich im Boden vorhanden waren, obschon in verschiedenen Verhältnissen. Denn während der geglühte Boden B bei der Behandlung mit Salzsäure

*) Herr Chlebedarow, einer meiner Zuhörer, hat mich dabei wesentlich unterstützt.

lebhaft und anhaltend aufbrauste, so wurde diese Erscheinung bei Boden C sehr schwach, und bei Boden A fast gar nicht bemerkt, ein Beweis, dass in B viel kohlensaure Salze, in C dagegen nur wenig, und in A fast gar nicht vorhanden waren, so dass also die bei C und A gefundenen Kalk- und Magnesiamengen grösstentheils von durch Salzsäure zersetzten Silikaten herrühren. Ferner ist in Betreff des Eisenoxydes zu erinnern, dass ein Theil desselben ursprünglich als Eisenoxydul vorhanden war, welches sich während der Untersuchung des Bodens höher oxydirte. Die Vernachlässigung der Bestimmung kohlensaurer Salze musste nothwendig bei der Zusammenrechnung einen kleinen Verlust, die Vernachlässigung der Bestimmung des Eisenoxyduls einen kleinen Ueberschuss bedingen; der Vernachlässigung beider Umstände habe ich es aber ganz zu verdanken, dass bei der Addirung der Summen der in 100 Theilen enthaltenen Bestandtheile die Rechnung nahezu stimmt.

Vergleichende Zusammenstellung meiner Resultate mit denen anderer Forscher.

Ehe ich mich darauf einlasse, meine Schlussfolgerungen aus den vorstehend mitgetheilten Analysen zu ziehen, mag es der besseren Uebersicht wegen nützlich sein, in der nachfolgenden Tabelle die Resultate meiner Untersuchung mit den Ergebnissen der Untersuchung des Tschernosem Seitens anderer Forscher in eine vergleichende Zusammenstellung zu bringen.

Die Buchstaben A, B, C behalten die oben schon angeführte Bedeutung, sie beziehen sich auf den von mir untersuchten Tschernosem aus dem Tambow'schen Gouvernement; die stehenden römischen Zahlen I, II, III und IV beziehen sich auf den von Schmid untersuchten Tschernosem des Orel'schen Gouvernement, und zwar ist I, II und III jungfräulicher Boden (I unmittelbar unter dem Rasen, II vier Werschock tiefer, und III unmittelbar über dem Untergrunde genommen; IV ist die Krume eines ungedüngten Ackerfeldes); die liegenden römischen Zahlen *I, IIa, IIb,* beziehen sich auf Hermann's Untersuchung des Tschernosem aus dem Räsan'schen Gouvernement (*I* ist Schwarzerde, die noch nicht der Cultur unterworfen worden war, also sogenannte Jungfererde: *II* Schwarzerde, die, ohne gedüngt worden zu sein, durch vieljährige Cultur erschöpft,

schon merklich an Fruchtbarkeit verloren hatte, und zwar gehört *IIa* den oberen Schichten eines Feldes, *IIb* den unteren Schichten desselben Feldes an, aus einer Tiefe von 7 Werschock genommen, bis wohin die Pflugschaar nicht mehr dringt. Die mit „Payen“ überschriebenen Rubriken bezeichnen den von diesem Herrn untersuchten Tschernosem, wobei nur zu bedauern ist, dass ich die Angabe des Ortes, von woher dieser Boden genommen wurde, nicht zu ermitteln vermochte.

		A.	B.	C.	I.	II.	III.	IV.	Payen's Untersuchung.
Organische Substanzen (Boden bei 120° C. getrocknet)		18,18%	9,48%	8,28%	12,16%	8,29%	5,75%	8,62%	6,95%
Stickstoffgehalt (Boden bei 120° C. getrocknet)		0,77%	0,33%	0,30%	0,99%	0,45%	0,33%	0,48%	0,17%
Menge, welche der geglühte Boden an Salzsäure abtritt		18,15%	20,59%	12,00%	6,23%	5,94%	5,15%	7,27%	14,82%
Menge, welche in Salzsäure unlöslich ist.		81,85%	79,41%	88,00%	93,77%	94,06%	94,85%	92,73%	85,22%
In Salzsäure löslich.		18,15	20,59	12,00	6,23	5,94	5,15	7,27	14,82
	Chlor	0,007	0,01	0,01					
	Schwefelsäure	0,26	0,10	0,09					
	Phosphorsäure	0,54	0,18	0,18	0,07			0,12	
	Kalk	2,34	4,45	0,88	0,78	0,49	0,24	0,88	0,88
	Magnesia	0,82	1,37	0,58	0,52	0,23	0,18	0,56	1,05
	Eisen- u. Manganoxyd.	9,89	10,97	9,36 (Eisen- u. Manganoxyd u. Thonerde)	2,86	2,37	2,96	3,14	6,05
	Thonerde	1,11	1,18		1,29	2,39	1,80	1,34	5,41
	Kali	2,32	1,33	0,63	0,21	0,27	0,31	0,25	0,82 *) (Kali u. Natron)
	Natron	0,87	0,98	0,43	0,08	0,11	0,12	0,10	
In Salzsäure unlöslich.		81,85	79,41	88,00	93,77	94,06	94,85	92,73	85,22
	Kieselerde	70,94	72,14	78,18	93,77	94,06	84,21	92,73	76,90
	Eisenoxyd	1,51	1,43	1,74			7,58 (Eisenoxyd u. Thonerde)		
	Thonerde	4,72	3,96	4,99					6,83
	Kalk	0,26	0,64	0,48			0,97		Spuren
	Magnesia	0,13	Spuren	Spuren			0,59		0,26
	Kali	3,49	1,50	3,08			0,86		
	Natron	1,44	0,77	1,58			0,20		
		00,65	101,01	102,21	99,58	99,92	100,02	99,12	98,20.

*) Payen führt in seiner Analyse nur Chloralkalien auf, ohne Angabe, wie viel Chlorkalium darin enthalten war; um nun doch seine Angaben mit denen Schmid's und den meinigen vergleichbar zu machen, blieb nichts übrig, als anzunehmen, es sei nur Chlorkalium gefunden worden, woraus dann der Gehalt des Bodens an Kali berechnet und zum Werthe von 0,82% in obige Tabelle aufgenommen wurde.

Die Analysen des Tschernosem von Hermann konnten leider wegen der bei ihnen befolgten verschiedenen Methode der Untersuchung, so wie wegen ihrer geringen Vollständigkeit nicht mit in die vorstehende Tabelle aufgenommen werden, daher, um auch mit ihnen einen Vergleich möglich zu machen, noch eine andere Zusammenstellung versucht werden musste, eine Zusammenstellung, welche ich um so weniger unterdrücke, als aus ihr noch besser als aus den bereits gegebenen Tabellen die eigentlich mineralogisch-chemische Constitution des Bodens erschlossen werden mag.

Untersuchung des geglühten Tschernosem (als Ganzes).

	A.	B.	C.	*III.*	Untersuchung Payen's	*I.*	*IIa.*
Kieselerde	70,94	72,14	78,18	84,21	76,90	81,83	81,43 *)
Eisenoxyd und Thonerde	17,23	17,54	16,09	12,34	18,29	16,83	16,09
Kalk	2,60	5,09	1,36	1,21	0,88	1,01	1,06
Magnesia	0,95	1,37	0,58	0,77	1,31	0,00	0,88
Kali	5,81	2,83	3,71	1,17	} 0,82	—	—
Natron	2,31	1,75	2,01	0,32		—	—
	99,84	100,72	101,93	100,02	98,20	99,67	99,46.

Schlussfolgerungen.

1. Der von mir untersuchte, von einem Uwaroff'schen Gute im Kreise Kirsanow im Gouvernement Tambow herstammende Tschernosem ist mineralogisch verschieden von jenem Tschernosem, welcher, von einem Gute des Orel'schen Gouvernements herrührend, von Schmid untersucht wurde.

Schmid sagt in seiner oben citirten Abhandlung (S. 164): „die Bodenproben bestehen aus staubendem Pulver und rundlichen Knollen, die leicht zu einem feinen Pulver zerdrückt werden können. Das Pulver fühlt sich milde an; reibt man es mit dem Finger auf Glas, so wird dieses nicht matt, selbst wenn man einen kräftigen Druck anwendet.“ — Bei mikroskopischer Untersuchung verhalten sich alle 4 Proben in gleicher Weise. Sie bestehen zum grösseren Theile aus unregelmässigen, völlig unkrystallinischen Bruchstücken einer farblosen Mineralsubstanz im Durchmesser höchstens von 0,04''', zum kleineren Theil aus braunen Humusflocken.“ — Und S. 167 heisst es weiter: „Ein

*) Kieselerde und Sand.

Schlämmen konnte bei der durch die mikroskopische Untersuchung herausgestellten Gleichartigkeit kein erspriessliches Resultat liefern. Die feinern und gröbern Gemengtheile konnten dadurch wohl von einander geschieden werden, aber nicht specifisch verschiedene. Wollte man das gröbere *Sand*, das feinere *Thon* nennen, so würden beide Bezeichnungen mit ihrer gewöhnlichen Bedeutung nicht übereinstimmen. Auch die grösseren Mineralbrocken sind so klein, dass man sie in Masse nicht Sand nennen würde, sondern Pulver; und nach der Milde dieses Pulvers fehlen dem Sand die sonst stets constituirenden Quarzkörnchen ganz.“ — Vergleicht man aber diese Ergebnisse der Schmid'schen Untersuchung mit dem, was ich oben in dem Abschnitt „mechanische Untersuchung des Tschernosem“ mitgetheilt habe, so erkennt man ohne Weiteres den mineralogischen Unterschied *beider Bodenarten* so gründlich, dass ich wohl nicht nöthig *habe*, darauf besonders aufmerksam zu machen. In wie weit eine mineralogische Verschiedenheit des Tambow'schen Tschernosem von dem durch Hermann und Payen untersuchten Boden stattfindet, muss leider unerörtert bleiben, da keiner dieser Herren über etwa in dieser Richtung angestellte Untersuchungen irgend etwas berichtet.

2. Der Tambow'sche Tschernosem ist aber auch seiner chemischen Constitution nach verschieden von dem Orel'schen Tschernosem.

Ein Blick auf die Rubriken B und III, wird dies am schnellsten darthun. Beides sind jungfräuliche weder zur Ernährung von Pflanzen benutzte, noch durch Dünger in ihrer ursprünglichen chemischen Zusammensetzung veränderte Bodenarten. Aber welch' ein Unterschied z. B. (um nur einen Unterschied hervorzuheben) in dem Gehalte an Kieselerde! Bei B (Tambow) nur 72 p. C. des geglühten Bodens, bei III (Orel) dagegen 84 p. C.

3. Selbst die chemische Constitution des von mir untersuchten, einem und demselben Gute angehörigen Tschernosem ist nach der verschiedenen Localität verschieden, da sich durchaus nicht annehmen lässt, dass sich z. B. das Verhältniss des Kalkes zu den übrigen Bodenbestandtheilen durch die Benutzung des Bodens, sei es nun mit Dünger (wie bei A) oder ohne denselben (wie bei C), mit der Zeit so verrückt habe, dass dadurch

der grosse Kalkgehalt, wie ihn der unbenutzte Boden B zeigt, auf die Kleinheit von A und C herabgebracht worden sei.

4. Auf Grund der von mir angestellten chemischen Untersuchung des Tschernosem aus dem Tambow'schen Gouvernement lässt sich recht wohl die Ursache seiner so hohen Fruchtbarkeit erklären.

Ganz abgesehen von dem grossen Gehalte des Bodens an organischen Substanzen (schon Schmid erinnert mit Recht in den Schlussbemerkungen seiner Abhandlung daran, dass die Wirkung des Humus eine vorherrschend mechanische sei, so dass man also aus seinem Vorhandensein oder seinem Fehlen keinen Schluss auf die Fruchtbarkeit des betreffenden Bodens machen kann), so ist das am meisten Auffallende, wenn man den von mir untersuchten Tschernosem mit anderem Tschernosem oder überhaupt mit anderen bekannten Bodenarten vergleicht, jedenfalls in seinem grossen Gehalte an Alkalien und namentlich an Kali zu finden. Es ist mir mit Ausnahme einiger von Sprengel untersuchten Seemarschboden Ostfriesland's (sie enthielten aber vorzugsweise grosse Mengen von Natron) kein culturfähiger Boden bekannt, der in dieser Hinsicht mit unserem Tschernosem wetteifern könnte. Aber auch in Betreff eines anderen für die Ernährung der Culturpflanzen besonders wichtigen Körpers, ich meine nämlich die Phosphorsäure, ist unser Boden sehr reich, und es ist mir auch in dieser Beziehung kein anderer Boden, dessen Untersuchung in die letztverflossenen Jahre fällt, bekannt geworden, der sich, was die Phosphorsäuremenge betrifft, mit dem Tschernosem messen könnte. Ferner ist der Zustand, in welchem sich ein Theil der Kieselerde in dem Tschernosem befindet, von grossem Belang, da es gewiss einen Unterschied abgiebt, ob und wie viel amorphe Kieselerde oder Kieselsäurehydrat in einem Boden vorhanden ist. Der von mir untersuchte Tschernosem enthielt im Boden A 8 p. C. solcher Kieselerde (wobei ich dahingestellt sein lasse, wie viel davon auf Rechnung der Düngung zu schreiben ist), der Boden C aber, der niemals gedüngt wurde, enthielt 7 p. C., Boden B blieb in dieser Rücksicht ungeprüft. Endlich noch zeigt ein Blick auf die Tabellen, dass der Tschernosem selbst in dem nicht in Salzsäure löslichen Theile dennoch Material enthält, welches der

langsamen Verwitterung fähig ist, und als Vorrathskammer für spätere Zeiten betrachtet werden muss.

Offenbar können noch lange Zeiträume verstreichen, ehe man einen an Pflanzennahrungsmitteln so reichen Boden durch die Cultur erschöpft haben wird.

5. Endlich und zuletzt, um meine Meinung über die geognostische Stellung und damit in Verbindung über die Entstehungsweise des von mir untersuchten Tschernosem auszusprechen, so geht dieselbe dahin, dass ich ihn für ein Gebilde der jüngsten Periode der Erdbildung halte, und zwar entstanden aus Meeresschlamm, welcher bei dem Rückzuge der Gewässer des schwarzen und caspischen Meeres zurückblieb. Das unorganische Material zu diesem Schlamm lieferten die den damaligen Meeresgrund bildenden und durch das Wasser mehr oder weniger zerstörten tertiären und der Kreideformation angehörigen Sandsteine, während die im Wasser lebenden zunächst thierischen Organismen zur Bildung der Humussubstanz Gelegenheit gaben.

Diese so eben ausgesprochene Behauptung stütze ich aber erstens auf die Lagerung und eben so weite wie gleichmässige Verbreitung des Tschernosem auf der Oberfläche derjenigen Länder, deren Flüsse noch heut zu Tage den genannten Meeren zuströmen. Zweitens auf die oben mitgetheilten Resultate der mineralogischen Untersuchung des Bodens, indem ich das durch Abschlämmen zu Gesicht kommende Material als höchst fein abgeschliffenen Sand erkannte, der mit Bruchstücken von allerlei Sandsteinen gemengt war, in denen die Sandkörnchen, da wo sie erkannt werden konnten, (in einigen Fällen waren diese Sandsteine so dicht, dass sie bei quarzigem Bindemittel in Quarz und Hornstein übergingen) mit den Körnern des losen Sandes sich identisch zeigten. Drittens berufe ich mich auf den Umstand, dass ich unter den quarzigen Bruchstücken mehrere entdeckte, welche bei genauer Untersuchung mit der Lupe in Quarz versteinerte Forameniferen (Nummuliten und Textularien) erkennen liessen, ja in einigen Fällen, besonders in Bruchstücken, welche dem Boden C angehörten, von den Resten solcher Thiere förmlich strotzten. Viertens endlich beanspruche ich als Beweis der Entstehung des Humus unseres Tschernosem vorzugsweise aus zersetzten thierischen Organismen den grossen Stickstoffgehalt, so wie die vollkommen structurlose Beschaffenheit dieses

Humus, der, wie schon Schmid bemerkte, keine pflanzlichen Formen erkennen lässt.

Dem etwaigen Einwurfe, dass die dargelegte Entstehungsweise des Tschernosem nicht zugegeben werden könne, weil man keine Schaalthierreste darin vorfinde, was doch bei seiner Bildung aus Meeresschlamm der Fall sein müsste, begegne ich mit einer Stelle aus Murchison's Geologie des europäischen Russland. Da heisst es im ersten Bande Seite 564: „*the absence of any marine shells in this fine Russian sediment is, it is true, a negative fact, which, if unaccompanied by explanation, might indispose some persons to admit our hypothesis* (der Entstehung des Tschernosem aus Schlamm). *We must, however, bear in mind that, after their emersion, the low central parts of this empire, if but slowly elevated, may have long continued in an intermediate state of mire with little egress of water; so that the remains of delicate testacea and sea-weeds (if they formerly existed) may have been entirely decomposed by the alternations of aqueous aud atmospheric agency. However this may have been, we cannot look at the very great uniformity of its composition over such vast tracts, and its independence of existing drainage, without rejecting any theory which would explain de production of the tchornozem by subaërial and existing causes only, and we therefore refer its origin to aqueous deposit, and the subsequent modifications which the surface underwent, when passing into a terrestrial condition, long anterior to its occupation by the human race.*“ —

Es scheint mir nicht unwichtig, durch das vorstehende Citat gezeigt zu haben, dass man, bei der Untersuchung des Tschernosem ganz im Allgemeinen, zu denselben Ergebnissen in Betreff der Erklärung, wie dieses Gebilde entstand, gelangte, zu denen auch die specielle mineralogisch-chemische Untersuchung des Tambow'schen Tschernosem hinführt.

II.
Ueber den Einfluss der Mineralsalze auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz.

Von

Dr. *Emil Wolff.*

Die Bedeutung der auflöslichen Mineralbestandtheile des Bodens für das Wachsthum und Gedeihen der Pflanzen ist gegenwärtig allgemein anerkannt; durch zahlreiche Versuche hat man die Ueberzeugung gewonnen, dass ohne die Gegenwart von aufnehmbaren Mineralsalzen die Pflanze niemals zur völligen Ausbildung zu gelangen vermag, ja oft schon in ihren ersten Keimen abstirbt. Aus dieser Ueberzeugung sind auf dem Gebiete der Agriculturchemie, namentlich zur Erklärung der durch die Praxis erwiesenen Vortheile einer gut eingerichteten Wechselwirthschaft, wie auch zur Bestimmung der Wirkungsart und des Werthes der verschiedenen Düngmittel, Theorien hervorgegangen, welche nicht immer im Grossen auf dem Felde sich bewährten, wenn sie auch in der Wissenschaft begründet schienen. Ohne mich hier in eine Kritik dieser Theorien einzulassen, will ich nur kurz meine Ansicht dahin aussprechen; dass man ohne Zweifel den auflöslichen Mineralbestandtheilen des Bodens und des Düngers eine grössere Wichtigkeit beigelegt hat, als ihnen in der Praxis selbst zugeschrieben werden darf.

Die Düngerlehre bildet gewiss den wichtigsten Theil der Agriculturchemie; auf diesem Felde muss auch der kleinste Beitrag gern und beifällig aufgenommen werden, selbst wenn derselbe auch nicht direct nutzenbringend ist für die praktische Landwirthschaft. Die im Folgenden mitgetheilten Vegetationsversuche können und dürfen nicht als ein in sich geschlossenes Ganze angesehen werden, sie bilden gleichsam nur den Anfangspunkt einer langen Versuchskette, mit deren Hülfe die Wirkungsart der Düngstoffe in physikalischer wie in chemischer Hinsicht zur möglichst klaren Anschauung gelangen soll. Hoffentlich wird mir selbst die Gelegenheit werden, die hier in ihrem Anfange

mitgetheilte Versuchsreihe weiter fortzuführen und ebenso wünsche ich, dass die Veröffentlichung der bisher erlangten Resultate auch Andere veranlassen möge, den hier eingeschlagenen Weg zu betreten, oder doch in ähnlicher Weise demselben Ziele entgegenzustreben. Wenn im Allgemeinen die Bedeutung der Agriculturchemie für die Fortbildung der landwirthschaftlichen Praxis nicht mehr geläugnet wird, so ist es sehr zu bedauern, dass trotz der grossen Anzahl deutscher Chemiker doch noch so überaus wenige ihre Zeit und Talente im Dienste der Landwirthschaft verwenden, sondern der letzteren nur vorübergehend ihre Hand bieten. Diese vorübergehenden Dienstleistungen, welche in der Anstellung von einigen Vegetationsversuchen, in der Ausführung einer Boden- oder Aschenanalyse und endlich auch in der Mittheilung zahlreicher Hypothesen und Theorien bestehen, haben in der Wissenschaft nicht selten grosse Verwirrung und Unsicherheit, in der Praxis oft Missverständnisse und Misstrauen erregt. Eine vereinzelte Untersuchung und Analyse ist auf einem Gebiete, auf welchem das Lebendige in der Natur nach Ursache und Zweck erforscht werden soll, gewöhnlich nur wenig nutzenbringend, häufig sogar verwirrend, wenn nämlich keine Controle angestellt, keine Garantie geleistet werden kann für die Richtigkeit der Untersuchung selbst. Nur lange Reihen von vergleichenden und sich gegenseitig ergänzenden wie controlirenden Versuchen und Analysen können zur Hebung der gegenwärtig überall in der Agriculturchemie noch herrschenden Unklarheit beitragen. Zur Ausführung solcher Versuchsreihen ist aber die vorübergehende Neigung eines einzelnen Chemikers und Physikers nicht ausreichend, sein ganzes Leben muss er diesem besonderen Zweige der Wissenschaft widmen können, mehrere Beobachter müssen gleichzeitig und mit Aufwendung ihres ganzen Eifers und aller ihrer Zeit sich der Durchführung solcher Versuche hinzugeben Gelegenheit und Ausdauer besitzen. Die Ausführung von derartigen für Wissenschaft und Praxis erspriesslichen vergleichenden Untersuchungen wird aber stets noch ein frommer Wunsch bleiben, so lange in Deutschland der Name eines Agriculturchemikers fast noch unbekannt ist, so lange man selbst auf den landwirthschaftlichen Akademien kaum die Spur eines Agriculturchemikers zu finden vermag oder wenn ein solcher wirklich vorhanden ist, seine Zeit und

Geduld doch gewöhnlich durch anderweitige Arbeiten und namentlich durch zahlreiche Vorträge über fast alle Zweige der Naturwissenschaft in Anspruch genommen und zersplittert wird. Möchte doch das Beispiel Englands — die Anstellung und Besoldung von Agriculturchemikern, die eben nur Agriculturchemiker sind und zu sein brauchen — auch bei uns in Deutschland Nachahmung finden!

Wie gesagt, bilden die bisher ausgeführten Versuche nur den ersten Anfang einer langen Reihe, welche fast bis ins Unendliche fortgesetzt und ausgedehnt werden kann, und deren Zweck in der Herbeischaffung der Grundlagen zur Aufstellung einer wissenschaftlich, wie praktisch richtigen Theorie des Düngers zu suchen ist. Zu diesem Behufe habe ich zuerst den einfachsten Fall näher ergründen zu müssen geglaubt, nämlich den Einfluss der reinen und unvermischten Mineralsalze auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz, und zwar unter ganz gleichen Boden-, Witterungs- und klimatischen Verhältnissen. Diese Versuche sind so angestellt worden, dass auf einem hierzu besonders geeigneten Boden bei jedem einzelnen Salze die mit den Bestandtheilen der Ackererde in innige und völlig gleichmässige Mischung gebrachte Quantität, von einem gewissen Minimum anfangend bis zu einem Maximum fortwährend vergrössert wurde, bis bei diesem Maximum in der Regel nicht allein die Ertragsfähigkeit des Bodens merklich sich verminderte, sondern der letztere in einzelnen Fällen, für gewisse Pflanzen wenigstens, sogar in den Zustand fast völliger Unfruchtbarkeit überging. Nur auf diese Weise konnte man zur klaren Anschauung gelangen, bei welchem Punkte oder bei der Aufbringung einer wie grossen Quantität des betreffenden Salzes für jede einzelne der hier cultivirten Pflanzen, unter den vorhandenen Verhältnissen, die grösste und vollkommenste Einwirkung der vegetabilischen Substanz überhaupt, wie in der Blatt-, Stengel- und Körnerbildung insbesondere stattfand, sowohl im ersten Jahre der Aufbringung des Düngstoffes, als im zweiten Jahre nach der Anwendung desselben. Die Versuche sind, wie man aus dem Folgenden ersehen wird, vorläufig angestellt worden mit:

1. Kochsalz.
2. Salpeter (völlig rein und krystallisirt).

3. Soda (krystallisirt).
4. Pottasche (gereinigt).
5. Bittersalz (krystallisirt).
6. Glaubersalz (krystallisirt).
7. Kalk (gebrannt und an der Luft zerfallen).

Sie sollen zunächst auf die Prüfung der Wirkung noch anderer einfacher Mineral-Verbindungen ausgedehnt werden, so des Gipses, der Magnesia und besonders auch der verschiedenen phosphorsauren Salze. Sodann wird das Verhalten dieser einfachen Salze untersucht werden, wenn sie in ganz verschiedenen Verhältnissen mit einander gemischt sind, entweder nur einfach mechanisch gemengt, oder nachdem vorher eine gegenseitige chemische Einwirkung stattgefunden hat, wodurch der Grad der Auflöslichkeit und überhaupt der physikalische Zustand der einzelnen Bestandtheile des Gemenges eine wesentliche Aenderung erlitten hat. Hieran reihen sich ferner Versuche mit reinen Ammoniaksalzen, sowie mit verschiedenen stickstoffhaltigen und stickstofffreien organischen Substanzen, sowohl für sich allein angewendet, als unter sich und mit Mineralsalzen in verschiedenen Mengenverhältnissen, wie in verschiedenen chemischen und physikalischen Zuständen gemengt. Aus den Resultaten aller dieser Versuche zusammengenommen, welche ausserdem noch unter möglichst verschiedenen Boden- und klimatischen Verhältnissen ausgeführt werden und mit genauen chemischen Untersuchungen in Verbindung gesetzt werden müssen, wird man schliesslich offenbar nicht allein zu einer völlig mit der Erfahrung in Uebereinstimmung befindlichen umfassenden Theorie des Düngers gelangen, sondern auch gleichzeitig über die Cultur einzelner Gewächse, über die zweckmässigste Behandlung des Bodens, sowie über bisher noch dunkle Fragen aus dem ganzen Gebiete der Agricultur und Pflanzenphysiologie die wichtigsten Aufklärungen erhalten und so also der Praxis gleichzeitig mit der Wissenschaft grossen Vortheil gewähren. Der Weg ist lang und mühsam, das Ziel liegt noch in weiter Ferne, jener muss aber betreten und dieses unablässig verfolgt werden von Jedem, dem es wirklich Ernst ist, zur Förderung und Ausbildung der Agriculturchemie sein Scherflein beizutragen.

Alle die hier angedeuteten Versuche können und müssen

zunächst nur im Kleinen ausgeführt werden. Dem Naturforscher ist es nicht allein gestattet, seine Experimente nach einem kleinen Maassstabe anzustellen, es ist sogar seine Pflicht dieses zu thun. Theils fehlen ihm die Mittel (Bodenfläche und Arbeitskräfte), Vegetations- und Düngungsversuche im Grossen auszuführen, theils aber und besonders fehlt es ihm an der hierzu erforderlichen Zeit; er ersetzt vielmehr den Mangel an Ausdehnung durch die Schärfe und Genauigkeit seiner Beobachtungen und Wägungen. Versuche von der Art, wie ich sie hier mitgetheilt habe, sind sogar oft von grösserem Werthe, als Versuche, von denen jeder einzelne sich auf die Fläche von 20 bis 30 und mehr Quadratruthen erstreckt. Es kann niemals im Grossen eine so gleichmässige Beschaffenheit des Bodens in chemischer wie in physikalischer Hinsicht aufgefunden oder hergestellt werden, wie dies bei den im Kleinen ausgeführten Versuchen *möglich* ist; ausserdem kann nur bei den letzteren eine völlig gleichmässige Bearbeitung des Bodens, eine durchaus innige Mischung der Düngstoffe mit den Bestandtheilen der Ackererde, und die Entfernung aller störend einwirkenden Einflüsse stattfinden, wie Steine, Unkraut, Unebenheiten, zu viel oder zu wenig Feuchtigkeit u. s. w., Ursachen, durch welche im Grossen wie im Kleinen das Resultat der Versuche mannigfach und wesentlich modificirt und sogar gänzlich verändert wird. Nur bei Versuchen im Kleinen kann, wie auch hier geschehen ist, die ganze nöthige Arbeit mit der Hand, und zwar von dem Beobachter und Versuchssteller in eigener Person ausgeführt werden, es wird daher auch zur Zeit der Bestellung der Saat, während des Wachsthums der Pflanzen und namentlich auch bei der Behandlung der Ernten alle und jede Möglichkeit eines Irrthums vermieden werden können, so weit denn solches überhaupt erreicht werden kann. Es würde für die Ausführung einer so überaus grossen Anzahl von Versuchen, als in dem vorliegenden Falle anzustellen nöthig ist, nach einem nur einigermaassen grossen Maassstabe, ein ganz ungewöhnlicher Aufwand von Zeit, Land und geeigneten Arbeitskräften und ein Zusammentreffen von Verhältnissen erforderlich sein, wie es in der Wirklichkeit nur selten vorhanden sein möchte. Wenn aber diese Versuche, jährlich nur in geringer Anzahl, etwa von 10 bis 20 in jedem Jahre ausgeführt werden sollten, so wäre das Ende gar nicht abzu-

sehen, denn nur zur Vollendung der verhältnissmässig sehr geringen Anzahl von Versuchen, deren Resultate man in der vorliegenden Abhandlung aufgeführt findet, würden ebenso viele Jahrzehnte erforderlich gewesen sein, als gegenwärtig Jahre dazu verwendet wurden, und eben wegen dieser grossen Zerplitterung möchten dann die in einer langen Reihe von Jahren erzielten Resultate, ungeachtet ihrer Ausführung nach einem weit grösseren Maassstabe dennoch kaum die Zuverlässigkeit erreichen, welche die aus den hier ganz im Kleinen angestellten Versuchen gefundenen Zahlenverhältnisse wohl zu verdienen scheinen. Bekanntlich äussern sich die Witterungseinflüsse in den verschiedenen Jahren so ganz verschieden für die Entwickelung der Pflanzen. Die hierdurch möglicherweise veranlassten Irrthümer können nur durch die Menge der sich gegenseitig controlirenden und ergänzenden Versuche vermieden werden. Ein einzelner Versuch aus seinem Zusammenhange herausgerissen, hat, eben wegen Mangel der Controle, für die Lösung irgend einer wissenschaftlichen Frage ganz und gar keinen Werth, es mag derselbe im Grossen oder im Kleinen angestellt worden sein. Es ist Sache des Landwirthes, die Resultate, zu welchen der Naturforscher aus zahlreichen im Kleinen ausgeführten Versuchen gelangt ist, durch Versuche im Grossen zu prüfen und nach Bestätigung derselben durch die Praxis sie für die letztere gewinnbringend zu machen. Diese im Grossen vom Praktiker ausgeführten Versuche könnten und sollten auf die von dem Naturkundigen erforschten Wahrheiten basirt sein, und die Versuche des ersteren könnten denen des letzteren zur Seite gehen und gleichzeitig angestellt werden, sie müssen es, wenn sie nach allen Richtungen hin heilbringend für Wissenschaft und Praxis sein sollen. Die bisher im Grossen ausgeführten Düngungsversuche haben, mit sehr wenigen Ausnahmen, fast gar keinen Nutzen gebracht, weil sie eben gewöhnlich nicht auf wissenschaftliche Grundsätze basirt waren und weil nicht gleichzeitig alle modificirend einwirkenden Umstände gehörig beobachtet und bestimmt wurden. Eine Vereinigung des Praktikers mit dem Gelehrten hat in Deutschland bis jetzt noch nicht stattgefunden, sie ist aber nothwendig, wenn Wissenschaft und Praxis gleichmässig zu einem freudigen Gedeihen gelangen sollen.

Dem Chemiker und Physiologen gegenüber ist natürlich eine

Entschuldigung für die Anstellung von Versuchen im Kleinen überflüssig, es sind die vorhergehenden Worte nur geschrieben worden für den Fall, dass vielleicht ein praktischer Landwirth in die hier veröffentlichte Abhandlung einen Blick hineinwerfen möchte, damit er nicht sofort verächtlich dieselbe bei Seite schieben und nicht gleich von vorne herein mit Misstrauen betrachten möge; aus dem alleinigen Grunde, weil die Versuche sehr im Kleinen ausgeführt worden sind. Diese Versuche haben zunächst nur ein rein wissenschaftliches Interesse, sind auch nur zur Lösung wissenschaftlicher Fragen angeordnet und durchgeführt worden; wenn aber in Zukunft die bisher erzielten Resultate, mit anderen auf gleichem Wege gefundenen zusammengehalten, zur Erforschung der Wechselwirkung führen werden, welche stattfindet zwischen den Bestandtheilen des Bodens und des Düngers einerseits und der Stoffbildung und Umwandlung in der lebenden und wachsenden Pflanze andererseits, dann wird man auch von Seiten der landwirthschaftlichen Praxis diesen Versuchen die Anerkennung und das Interesse nicht versagen, welches sie dann in der That auch für dieselbe gewinnen möchten.

Es mögen hier zuerst die Resultate einiger Versuche Erwähnung finden, welche angestellt wurden, nicht sowohl um den Einfluss der Mineralstoffe auf die Vegetation zu erforschen, sondern hauptsächlich zur Untersuchung der Frage, ob in einem völlig humusfreien Boden bei Gegenwart verschiedener Mengen von Mineralbasen, namentlich von Kali und Natron, auch die Asche der in diesem Boden wachsenden Pflanzen eine wesentlich verschiedene Zusammensetzung zeige. Die zur Lösung dieser Frage ausgeführten genauen Analysen wird man, nebst einigen anderen, in einer zweiten Abhandlung zusammengestellt finden. Da jedoch die hier angedeuteten Versuche auch für die in der vorliegenden Abhandlung zu besprechende Frage einiges Interesse darbieten, so will ich eine kurze Beschreibung der Ausführung derselben, wie auch deren Resultate mittheilen. Es wurde die Krume eines gewöhnlichen sandigen Ackerlandes (mit sandigem, durchlassendem, ein wenig kalt-feuchtem Untergrunde) etwa 8 Zoll tief abgehoben und statt derselben ein grosser, wenig eisen- und thonhaltiger Kies 7 Zoll hoch aufgefahren. Die ganze Fläche wurde in 12 kleine Beete eingetheilt, welche

in einer Reihe neben einander lagen und von denen jedes eine Fläche von 2½ Quadrat-Ruthen-Fuss einnahm. Ich brachte sodann auf jedes dieser Beete Mineralsubstanzen in den Mengenverhältnissen, wie sie hier angegeben sind. Es wurden nämlich über den Kies ausgestreut und mit demselben in den oberen Schichten in innige Mischung gebracht auf

No. 1	1	Pfd.	Holzasche	und	32	Grm.	kohlensaures Kali
„ 2	¼	„	„	„	8	„	kohlensaures Kali
„ 3	½	„	„	„	32	„	kohlensaures Natron
„ 4	½	„	„	„	80	„	kohlensaures Natron
„ 5	½	„	„	„	8	„	Salpeter
„ 6	½	„	„	„	44	„	Salpeter
„ 7	½	„	„	„	32	„	kohlensaure Magnesia
„ 8	Nichts						
„ 9	½	„	„	„	32	„	Kochsalz
„ 10	½	„	„	„	96	„	Kochsalz
„ 11 } „ 12 }	¾	„	„	„	16	„	Kochsalz und 16 Grm. kohlensaures Kali; das Ganze völlig gesättigt mit Schwefelsäure, zum kleineren Theil mit Salzsäure und von dieser Mischung auf No. 11. ⅓, auf No. 12. ⅔ ausgestreut.

Die Holzasche war etwas mit Torfasche vermischt; sie enthielt ungefähr 7 p. C. auflösliche Alkalisalze, 50—60 p. C. kohlensaure Erden und 16 p. C. phosphorsauren Kalk; das Uebrige war Sand und Erde. Auf jedes dieser so zubereiteten Beete säete ich am 14. April 1849 2 Grm. Spergelsamen (*Spergula arvensis*) 3,55 Grm. Sommerroggen, 3 Grm. Hafer, 4 Grm. Gerste und am 4. Mai 3 Grm. Buchweizen, so dass die Cultur einer jeden dieser Pflanzen auf jedem dieser Beete die Fläche eines halben Quadratfusses einnahm. Die Samen gingen ziemlich gleichmässig auf allen Beeten auf, nur von dem Buchweizen keimte eine geringere Anzahl von Körnern auf den Beeten, in welchen eine grössere Menge von Alkaliverbindungen, namentlich von Kochsalz und Soda sich befand. Uebrigens gelangten die Buchweizen-Pflanzen durchaus nicht zur Entwickelung, sie erreichten kaum die Höhe von 3 bis 4 Zoll, nur einige wenige setzten Blüthen an und nach kurzer Zeit waren sämmtliche Pflanzen wiederum abgestorben. Die Ursache dieser Erscheinung liegt offenbar keineswegs in der chemischen Zusammensetzung des Bodens, namentlich nicht in der Gegenwart zu grosser Quantitäten von auflöslichen Alkalisalzen (ausgenommen bei Anwendung des Kochsalzes), denn auf dem Beete No. 8, wo gar

kein Zusatz von Mineralstoffen stattgefunden hatte, zeigte sich ganz dasselbe Verhalten. Die Ursache vielmehr ist einfach in der physikalischen Beschaffenheit des Bodens begründet, welche dem Gedeihen des Buchweizens durchaus nicht förderlich sein konnte. Der Kiesboden hatte nämlich die Eigenschaft, dass er sehr schnell austrocknete und dann an der Oberfläche eine harte, stark zusammenhängende Kruste bildete, welche weder der Luft Zutritt gestattete zu den Wurzeln der Pflanzen, noch auch den zarten Wurzeln der jungen Buchweizenpflanzen sich auszubilden und auszudehnen erlaubte; es konnte auf diese Weise selbst durch öfteres und sorgfältiges Begiessen nicht die gleichmässige (weder zu viel noch zu wenig) Feuchtigkeit mit den Buchweizenpflanzen in Berührung gebracht werden, welche diese zu ihrer Entwickelung zu verlangen scheinen. Die Versuche mit dem Buchweizen führten also aus dem angeführten Grunde zu keinem Resultate. Bei weitem am besten von allen hier angebauten Pflanzen entwickelte sich der Spergel, welcher an Dichtigkeit, Höhe und Vollkommenheit in Samen und Kraut dem auf dem Acker unter gewöhnlichen Bodenverhältnissen kaum nachstand. Die Halmfrüchte kamen sämmtlich zur Entwickelung, nur natürlich nicht in dem Grade, wie solches in einer humosen stickstoffhaltigen Ackerkrume der Fall gewesen wäre. Der Sommerroggen erlangte fast seine normale Länge, nur blieben die Halme auffallend dünn und zart, auch waren die Aehren kurz und nicht sehr körnerreich; da die geringe Stärke und Festigkeit der Halme ein Umfallen des Roggens befürchten liess, so wurde dieser herausgenommen und gewogen, noch ehe die völlige Reife erreicht war; es findet sich daher in der folgenden Uebersicht der Ernteresultate nur das Gewicht des Roggenstrohes aufgeführt, weil die nicht ganz ausgebildeten Körner zu vergleichenden Zusammenstellungen nicht geeignet schienen. Die Gerste und der Hafer gelangten ebenfalls zur Fruchtbildung, erreichten aber nur eine Höhe von etwa 1½ Fuss und wurden schon lange vor ihrer Reife von den Sperlingen heimgesucht und theilweise umgeknickt, so dass auch von diesen Pflanzen die Ernteresultate leider nicht in Zahlen angegeben werden können; dem äusseren Ansehen nach zu urtheilen, wären aber die Gewichtsverhältnisse, wenn die Pflanzen ungestört ihre völlige Ausbildung erlangt hätten, denen ganz entsprechend gewesen,

wie sie bei dem Roggen gefunden und in der folgenden Tabelle aufgeführt worden sind.

No. des Versuchs.	Vegetationsversuche mit Spergel. Kraut grün. Grm.	Kraut lufttrocken. Grm	Samen. Grm.	Verhältniss der Körner zum Heu. —	Sommerroggen. Stroh u. Spreu. lufttrocken. Grm.
No. 1.	84,64	18,44	7,96	2:4,64	32,8
„ 2.	85,05	19,13	8,95	2:4,28	36,0
„ 3.	85,95	20,00	9,75	2:4,10	32,6
„ 4.	76,21	18,22	8,39	2:4,34	27,3
„ 5.	76,02	17,96	8,08	2:3,98	30,2
„ 6.	103,84	23,23	11,66	2:4,46	28,3
„ 7.	64,79	14,57	6,61	2:4,40	34,3
„ 8.	116,46	24,31	8,84	2:5,50	25,8
„ 9.	55,37	13,76	5,63	2:4,88	26,2
„ 10.	52,45	13,67	4,75	2:5,76	26,3
„ 11.	114,03	26,48	12,17	2:4,68	44,3
„ 12.	143,43	33,03	12,77	2:5,18	48,1

Nur die direct erhaltenen Resultate, sowie die unmittelbar und augenscheinlich aus denselben sich ergebenden Folgerungen werde ich bei den vorstehenden, wie bei den nachfolgenden Versuchen darlegen, ohne hierauf neue Theorien und Hypothesen zu gründen. Die angeführten Versuchsresultate haben hinsichtlich der hier zu lösenden Frage, ob und in wie weit die Mineralsalze auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz einwirken, wegen der geringen Anzahl der Versuche selbst, nur geringen Werth; da sie aber mit den später aufgeführten weit zahlreicheren Resultaten in mancher Hinsicht Uebereinstimmung zeigen und ausserdem auch für sich einiges Interesse darbieten, so möge es mir gestattet sein, hierüber im Einzelnen noch einige Bemerkungen hinzuzufügen.

No. 1 u. 2 zeigen beim Spergel eine fast absolut genaue Uebereinstimmung im Gewichte der Ernten; es geht also hieraus hervor, dass wenigstens für diese Pflanze die Menge der angewendeten Mineralsubstanz keineswegs eine zu grosse und deswegen nachtheilig auf die Vegetation einwirkende war, und ferner dass es für die Entwickelung der vegetabilischen Substanz, im Samen sowohl als im Kraute, völlig gleichgültig war, ob von dem angeführten Gemenge die einfache oder die vierfach grössere Quantität zur Anwendung gebracht wurde. Bei dem Roggen ist freilich in No. 2 das Gewicht der vegetabilischen Substanz ein wenig grösser als in No. 1, also hat bei Anwendung

der geringeren Quantität ein besseres Wachsthum stattgefunden, als nach Aufbringung der vierfach grösseren Menge; jedoch ist der Unterschied wohl zu gering, als dass man die Ursache desselben der Gegenwart einer grösseren oder geringeren Menge der angewendeten Mineralsubstanz zuschreiben könnte und jedenfalls ergiebt sich aus beiden Versuchen, dass die hier auf die übrigen Beete ausgestreute Aschenquantität von ½ Pfd. keineswegs eine zu grosse war, wenn auch bei Gegenwart einer weit geringeren Quantität eine gleich vollkommene Entwickelung der Gewächse stattfand. No. 3 zeigt bei dem Spergel sowohl als bei dem Roggen eine genaue Uebereinstimmung mit No. 1 und es ergiebt sich also, dass die bis zur angeführten Höhe steigende Vermehrung des Gehaltes des Bodens an kohlensaurem Natron keinen nachtheiligen Erfolg hatte; dagegen sehen wir in No. 4, bei Aufbringung von noch mehr Soda bei beiden hier der Beobachtung unterworfenen Pflanzen ganz deutlich eine Verminderung der Ernte eintreten. In No. 5 und 6 war der Asche etwas Salpeter beigemischt worden; in No. 5 bemerkt man sowohl beim Roggen als beim Spergel eine Abnahme des Erntegewichtes, deren Ursache hier nicht klar vorliegt, welche Erscheinung aber jedenfalls beweist, dass die Hinzufügung von Salpeter keine Wirkung hervorgebracht hat, ungeachtet diese Substanz bekanntlich sonst, selbst in kleinen Quantitäten angewendet, seine auffallend günstige Einwirkung, insbesondere auf die Blatt- und Stengelbildung fast niemals versagt. Zwar bemerkt man in No. 6 beim Spergel deutlich eine Gewichtsvermehrung, die jedoch keineswegs, auch nur einigermaassen, mit der hier angewendeten Quantität des Salpeters im Verhältniss steht; beim Roggen dagegen tritt sogar in No. 6 wiederum eine Gewichtsverminderung ein. Diese geringe und sogar theilweise negative Wirkung eines Stoffes, welcher sonst unter den gewöhnlichen Verhältnissen des Ackerbaues, wie auch die weiter unten folgenden Versuche abermals beweisen, auf höchst auffallende Weise zur Beschleunigung des Pflanzenwachsthums beiträgt, — diese Erscheinung hat offenbar ihre Ursache in dem gänzlichen Mangel des Bodens an organischen oder humosen, in Fäulniss und Verwesung begriffenen Substanzen, denn nur bei Gegenwart solcher Körper kann die im Salpeter enthaltene Salpetersäure die erforderliche Umwandlung in Ammoniak erleiden und also

überhaupt erst wirksam werden für die Entwickelung der vegetabilischen Substanz. Verfolgt man die in obiger Tabelle zusammengestellten Resultate weiter, so bemerkt man in No. 7 bei Anwendung von kohlensaurer Magnesia in dem Wachsthum des Spergels eine entschieden und deutlich auftretende Störung, welche hier um so auffallender ist, als der Spergel in seiner Asche eine nicht unbedeutende Menge Magnesia (ungefähr 8 p. C.) enthält, woraus also sich ergiebt, dass man keineswegs, wie so häufig geschieht, aus der Zusammensetzung der Asche einer Pflanze auch sofort Schlüsse ziehen darf hinsichtlich der Düngsubstanzen, welche dem Gedeihen derselben besonders zuträglich sein möchten. Möglich ist es allerdings, dass die hier angewendete Quantität der kohlensauren Magnesia schon eine zu grosse war und dass derselbe Stoff, in geringerer Menge angewendet, eine entgegengesetzte Wirkung hervorgebracht hätte, obgleich die Resultate der übrigen hier mitgetheilten Versuche diese Ansicht keineswegs als die richtige erscheinen lassen. Eher möchte die Ursache des nachtheiligen Einflusses der Magnesia darin zu suchen sein, dass durch dieselbe eine dem Wachsthum des Spergels nicht zusagende Veränderung im physikalischen Zustande des Bodens hervorgebracht worden wäre. Die kohlensaure Magnesia ist nämlich bekanntlich überaus leicht und voluminös und in Folge dieses Zustandes schien dieselbe die Fähigkeit zu besitzen, dem Kiese gleichsam als Bindemittel zu dienen, wenigstens zeichneten sich auf diesem Beete nach dem Austrocknen die oberen Bodenschichten durch eine besonders grosse Festigkeit und Härte aus; ich halte es für gewiss, dass, wenn die kohlensaure Magnesia im conpacten und gepulverten Zustande in gleicher Quantität wäre angewendet worden, sodann in keinerlei Weise die nachtheilige Wirkung sich herausgestellt hätte, welche während der ganzen Vegetationsperiode des Spergels beobachtet und verfolgt werden konnte. Dagegen zeigt sich dieser nachtheilige Einfluss der Magnesia nicht in der Cultur des Roggens, im Gegentheil hat hier das Gewicht der Ernte um ein Geringes zugenommen, zum Beweise, dass die Halmfrüchte auf einem Boden noch gut gedeihen, welcher wegen seiner steinigen Beschaffenheit und seiner Härte und Festigkeit nach dem Austrocknen einer so saftigen und weichfaserigen Pflanze, wie der Spergel und noch mehr der Buchweizen ist, nicht mehr

recht zusagt. — Auf No. 8 hat gar keine Vermischung mit Mineralstoffen stattgehabt und dennoch ist gerade hier beim Spergel vorzugsweise vor den meisten anderen Versuchen eine recht üppige Entwickelung der vegetabilischen Substanz bemerkbar; es ist dieses jedoch keineswegs räthselhaft, denn einestheils war der Kies keineswegs absolut frei von auflöslichen Mineralverbindungen, anderentheils aber wurden die Pflanzen bei trockner Witterung wiederholt mit gewöhnlichem Brunnenwasser begossen und endlich mochte auch von den Nachbarbeeten eine zwar geringe, aber dennoch genügende Menge der Mineralsubstanz in das Versuchsbeet No. 8 eingedrungen sein, wenigstens bemerkte man an den Rändern des Beetes eine üppigere Vegetation als nach der Mitte hin. Der Mangel an phosphorsauren Verbindungen scheint sich übrigens bei diesem Versuche in dem überwiegenden Verhältniss des Krautes zum Samen auszusprechen. Bei dem Roggen hat sich allerdings hier eine deutliche Verminderung der Ernte herausgestellt, welche offenbar hier nur durch den Mangel an hinreichenden Mengen der aufnehmbaren Mineralkörper verursacht sein kann. Die Beete No. 9 und 10 ferner zeichnen sich sehr auffallend durch ihre Unfruchtbarkeit aus und zwar in fast gleichem Grade beim Roggen, wie beim Spergel; die Anwendung von 32 Grm. Kochsalz auf einer Fläche von 2½ Quadrat-Ruthen-Fuss hat schon eine auffallende Verminderung der Ernteergebnisse bewirkt und zwar in solchem Grade, dass selbst die Beimengung von der 1½fachen Menge, nämlich von 96 Grm. den Nachtheil der Einwirkung nicht mehr zu vergrössern vermochte. Es ist gewiss bemerkenswerth, dass fast bei allen hier vorliegenden Versuchen, bei welchen entweder Kochsalz oder Soda, also Natronsalze, angewendet worden waren, die nachtheilige Einwirkung fast ganz gleichmässig sich zeigte, sowohl bei der Cultur des Roggens, wie des Spergels, so dass bei beiden, in ihrem ganzen physiologischen und chemischen Verhalten so verschiedenen Pflanzen sogar das Gewicht der vegetabilischen Substanz verhältnissmässig um dieselbe Grösse abnimmt, obgleich doch sonst das Verhalten der Mineralsalze gegen die verschiedenen Pflanzen, selbst unter Pflanzen derselben Familie, wie der Halmfrüchte, ein merklich verschiedenes ist, wie aus den unten zusammengestellten Versuchsresultaten ersichtlich sein wird. Diese Erscheinung

steht jedenfalls in nahem Zusammenhange mit der Abwesenheit oder Gegenwart des Humus und zum Theil auch des Lehms im Boden. Was endlich die Versuche No. 11 und 12 betrifft, so sind diese offenbar die interessantesten der hier zunächst mitgetheilten Vegetationsversuche, weil nämlich hier bei weitem die deutlichste Erhöhung der Fruchtbarkeit des Bodens hervortritt; man beobachtete nämlich während der ganzen Entwickelung der Pflanze auf diesen beiden Beeten eine ungleich üppigere und schnellere Vegetation, sowohl beim Spergel wie bei den Halmfrüchten, als auf den übrigen Versuchsflächen, die Pflanzen wurden höher, dichter und zeigten ein weit intensiveres Grün als die übrigen. Die Gewichtsvergrösserung der Ernte beträgt sowohl beim Roggen als bei dem Spergel bis über die Hälfte der auf No. 1 während derselben Zeit gebildeten vegetabilischen Masse. Die Ursache der auf No. 11 und 12 sich zeigenden grösseren Fruchtbarkeit ist leicht zu ergründen. Es war nämlich, der obigen Angabe zufolge, die Asche vollständig mit Schwefelsäure und Salzsäure gesättigt worden, und es geschah dieses eben, weil ich die Vegetation zu beobachten wünschte auf einem Boden, der völlig frei war wie von Humus, so auch von allen kohlensauren Salzen und Verbindungen; wenn hier keine Störung der Vegetation eintrat, so musste also eine Umsetzung der im Boden enthaltenen Mineralverbindungen durch atmosphärische Kohlensäure veranlasst werden, indem bekanntlich bei weitem der grössere Theil der von den Pflanzen aufgenommenen Aschenbestandtheile in der Form einer kohlensauren Verbindung in die Pflanze übergeht. Da ferner nun die freie atmosphärische Kohlensäure diese Umwandlung der schwefelsauren und salzsauren Salze nicht zu bewirken im Stande ist, sondern nur die an ein Alkali gebundene Kohlensäure, so musste hier offenbar eine Anziehung und Aufnahme des in der atmosphärischen Luft verbreiteten kohlensauren Ammoniaks stattfinden, welche Aufnahme wiederum wegen der günstigen Wirkung des Ammoniaks zur Erhöhung der Fruchtbarkeit im Boden beitragen konnte. Es sollten also durch diese Versuche vorzugsweise auch der Einfluss der Wechselwirkung geprüft werden, welche besteht zwischen dem hier im Boden vorherrschenden Gips oder schwefelsaurem Kalke und dem atmosphärischen kohlensauren Ammoniak, welches durch diese Versuche, auf deren Resultat

weder die Gegenwart von Humus noch von Thon einwirkte, vorzugsweise schien geschehen zu können. Der Erfolg war überraschend, denn die Vermehrung der vegetabilischen Substanz war allerdings eine höchst auffallende, so dass das Gewicht derselben demjenigen gleichkam, welches auf einer gleich grossen Fläche einer fruchtbaren Ackerkrume sich würde entwickelt haben. Man sieht ferner aus diesen Versuchen, dass die Wirkung des Gipses durch Zuführung des atmosphärischen Ammoniaks zu der Pflanze ebensowohl bei der Halmfrucht sich zeigt als bei einer saftigen Pflanze, wie der Spergel ist und es ergiebt sich also, dass diese Wirkung eine ganz allgemeine, keineswegs an einzelne Pflanzenfamilien gebunden ist. Wenn dieser günstige Einfluss des Gipses auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz bei den Hülsenfrüchten, namentlich bei dem *Klee*, besonders deutlich hervortritt, so liegt hiervon die Ursache theils in dem zur Aufnahme des atmosphärischen Ammoniaks besonders geeigneten physiologischen Bau der ganzen Kleepflanze, theils in anderen bei der Cultur der letzteren auftretenden Erscheinungen und Verhältnissen, deren Besprechung uns hier zu weit führen würde, immer aber ist diese Absorption von Ammoniak bei Gegenwart grösserer Quantitäten von Gips vorhanden, es mag auf dem Boden jede beliebige Pflanze angebaut werden. Das Versuchsbeet No. 12 hat bei Vermehrung des Mineraldüngers ein noch etwas grösseres Gewicht an vegetabilischer Substanz geliefert, als No. 11; es wäre interessant gewesen, zu erforschen, ob die Anwendung noch grösserer Quantitäten von Gips noch ferner eine Vermehrung der Ernte und bis zu welchem Grade hervorgebracht haben würde.

Von ungleich grösserem Interesse, als die so eben besprochenen Versuche sind diejenigen, deren Resultate ich in den folgenden tabellarischen Uebersichten mitgetheilt habe; die Versuche sind weit wichtiger als jene vorher angeführten, weil sie in ungleich grösserer Anzahl, nach einem etwas grösseren Maassstabe und unter Bodenverhältnissen ausgeführt wurden, wie sie im Allgemeinen dem Wachsthum der Pflanzen zusagen; ausserdem wurden sie mit gleicher Sorgfalt und Genauigkeit zwei Jahre hindurch fortgesetzt. Das Versuchsfeld, welches mir zur Benutzung überlassen war, befand sich auf dem Rittergute Brösa in der sächsischen Oberlausitz, unweit Bautzen. Der Ackerbo-

den hatte folgende Beschaffenheit und die im Folgenden beschriebene Behandlung erlitten. Der Boden war leichter, sandiger Natur, ein leichter thätiger Mittelboden, ein sognannter schwacher Gerstenboden, von nur mässigem Humus und Lehmgehalte (etwa Classe $\frac{VII + VIII}{2}$ der sächsischen Classification der Bodenarten); der Untergrund war durchlassend, sandig, jedoch etwas kalt und quellig, die Ackerkrume zur Verwilderung geneigt und der Entwickelung von Wurzelunkräutern günstig (Quecke, Schafgarbe, Münze, Knöterich u. s. w.). Die Ackerkrume selbst war durchaus gleichförmig gemengt, gänzlich frei von allen grösseren und kleineren Steinen und aus diesem Grunde für die Anstellung von Vegetationsversuchen überaus geeignet. Ich bin leider nicht im Stande, schon jetzt eine vollständige und genaue chemische und physikalische Bodenanalyse mitzutheilen, da es für die Ausführung derselben mir an Zeit gebrach und für den Augenblick nicht einmal die Gelegenheit dazu mir gegeben ist. In einem späteren Nachtrage zu dieser Abhandlung wird diese Analyse Platz und Erwähnung finden. Dasselbe gilt von der Angabe der Witterungsverhältnisse, wie sie in den Versuchsjahren an dem angeführten Orte die herrschenden waren; es haben in dieser Hinsicht täglich genaue Aufzeichnungen stattgefunden, die hierüber geführten Tabellen sind mir aber für jetzt nicht zur Hand; trotz der angeführten Uebelstände habe ich nicht länger mit der Veröffentlichung der erlangten Resultate zögern zu dürfen geglaubt, weil die Zeit, bis zu welcher diese Nachträge geliefert werden können, eine durchaus unbestimmte ist. Uebrigens sind die Witterungsverhältnisse bei den vorliegenden Versuchen nur von sehr untergeordneter Bedeutung, weil deren möglicherweise nachtheilige Wirkung wenigstens im ersten Jahre der Ausführung der Versuche und bei dem Anbau von Sommerfrüchten wohl völlig durch die sorgfältige Bearbeitung und Behandlung des Bodens gehoben wurde und ausserdem der Einfluss natürlich auf sämmtliche zu gleicher Zeit ausgeführten Versuche ganz gleichmässig sich erstreckte, daher wenigstens in den gegenseitigen Gewichtsverhältnissen keine Aenderung und Störung hervorbringen konnte. Der Boden war im Jahre 1846 zum letzten Male als Acker bearbeitet und bestellt worden, lag dann während des Sommers 1847, wegen

Bau eines Hauses, gänzlich unbestellt, wurde im Herbste 1847 stark gedüngt und etwa 8 Zoll tief umgegraben, im Frühjahre 1848 nochmals umgegraben, von Wurzelunkräutern möglichst befreit und zum Anbau von verschiedenen Sommer-Halmfrüchten (für botanische Zwecke) benutzt. Im Herbste desselben Jahres umgegraben, wurde nunmehr im Frühjahre 1849 die Versuchsfläche auf die Weise für die Versuche vorbereitet, dass eine nochmalige Durcharbeitung mit dem Spaten und mit dem Rechen stattfand, wobei gleichzeitig wiederum die Wurzelunkräuter auf das Sorgfältigste herausgesucht und bei Seite geschafft wurden; endlich theilte ich die Fläche in 40 genau gleich grosse und je 3 Quadrat-Ruthen-Fuss enthaltende Beete, welche in 3 Reihen, von Nordwest nach Südost, wie folgt, neben einander gelegen waren:

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13.
14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26.
27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40.

Zwischen jedem Beete befand sich eine 3 bis 4 Zoll breite niedergetretene und festgestampfte Rinne. Diese Versuchsbeete dienten nun im Jahre 1849 zur Cultur von Gerste, Hafer und Buchweizen, so dass von den 3 Quadratfuss Oberfläche eines jeden Beetes für die Cultur jeder einzelnen Pflanze genau 1 Quadrat-Ruthen-Fuss benutzt werden konnte. Von der Gerste wurden an Samen 8 Grm., von dem Hafer 7 Grm. und von dem Buchweizen 4 Grm. am 19. und 20. Mai ausgestreut. Vor der Aussaat dieser Körner jedoch wurden jedem einzelnen Beete die in der folgenden Tabelle aufgeführten Quantitäten von den verschiedenen hierzu benutzten Mineralsalzen zugesetzt, völlig gleichmässig über die ganze Oberfläche des Beetes vertheilt und mit der oberen Schicht der Ackerkrume in eine innige Mischung gebracht. Als die jungen Pflänzchen eine Höhe von etwa 6 bis 8 Zoll erreicht hatten, entfernte ich alle noch vorhandenen Unkräuter auf das Sorgfältigste, um den ersteren Freiheit zu ihrer Entwickelung auf allen Beeten in gleichem Grade zu verschaffen. Bei anhaltender trockner Witterung wurden die Pflanzen, während der ersten Periode ihrer Entwickelung, gleichmässig mit gewöhnlichem Brunnenwasser begossen. Die Ernte fand unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln statt, es wurden die einzelnen Pflanzen, die bei der Gerste und Hafer theiltweise unge-

wöhnlich stark bestockt waren, mit der Wurzel ausgezogen, und diese letztere sodann nach dem Trocknen der ganzen Masse an der Luft, nahe am untersten Knoten vom Halme getrennt. Die Abscheidung der Körner von Stroh und Spreu, sowie alle anderen noch nöthigen Operationen und sämmtliche Wägungen sind sehr genau ausgeführt worden und zwar ohne Ausnahme von meiner Hand. Ich lege hier ganz besonderes Gewicht darauf, dass bei sämmtlichen hier mitgetheilten Versuchen keine fremde Hand Antheil hat; alle Operationen bei der Zubereitung des Bodens, bei der Bestellung der Saaten, während des Wachsthums der Pflanzen, bei und nach der Ernte, sowie alle Wägungen sind von mir selbst ohne jegliche fremde Beihülfe ausgeführt worden. Die Versuchsfläche war ausserdem besonders eingezäunt und lag unmittelbar vor den Fenstern meiner Wohnung, so dass ich sie täglich und stündlich vor Augen hatte, stets überwachen und alle störenden Einflüsse vermeiden oder doch sofort entfernen konnte. Die Resultate der Versuche verdienen daher im hohen Grade Zutrauen, es kann überall kein Irrthum stattgefunden haben.

I. Tabelle.

Die Mengenverhältnisse der dem Boden zugesetzten Mineralsalze.

No. des Versuchs.	Menge des Salzes. Auf 3 Quadrat-Ruthen-Fuss. Grm.	Auf 1 Hectare. Kilogrm.	In Proc. des Erdreiches bei 6 Zoll oder 0,166 Metr. Tiefe. p. C
No. 1.	0,0	0,0	0,0
	a. *Kochsalz.*		
No. 2.	8	144	0,015
„ 3.	16	288	1,030
„ 4.	32	576	0,060
„ 5.	64	1152	0,120
„ 6.	96	1728	0,180
„ 7.	128	2304	0,240
„ 8.	170	3062	0,319

No. des Versuchs.	Menge des Salzes. Auf 3 Quadrat-Ruthen-Fuss. Grm.	Auf 1 Hectare. Kilogrm.	In Proc. des Erdreiches bei 6 Zoll oder 0,166 Metr. Tiefe. p. C.
	b. *Salpeter*.		
No. 9.	8	144	0,015
„ 10.	16	288	0,030
„ 11.	32	576	0,060
„ 12.	64	1152	0,120
„ 13.	0,0	0,0	0,0
„ 14.	128	2304	0,240
„ 15.	210	3780	0,400
	c. *Soda*.		
No. 16.	8	144	0,015
„ 17.	16	288	0,030
„ 18.	32	576	0,060
„ 19.	64	1152	0,120
„ 20.	128	2304	0,240
„ 21.	256	4608	0,480
	d. *Pottasche*.		
No. 22.	8	144	0,015
„ 23.	16	288	0,030
„ 24.	32	576	0,060
„ 25.	64	1152	0,120
„ 26.	0,0	0,0	0,0
„ 27.	120	2160	0,225
„ 28.	240	4320	0,450
	e. *Bittersalz*.		
No. 29.	20	360	0,038
„ 30.	60	1080	0,114
„ 31.	160	2880	0,304
	f. *Glaubersalz*.		
No. 32.	10	180	0,019
„ 33.	20	360	0,038
„ 34.	40	720	0,076
„ 35.	80	1440	0,152
„ 36.	145	2610	0,275
„ 37.	240	4320	0,456
	g. *Kalk*.		
No. 38.	250	4500	0,475
„ 39.	500	9000	0,950
„ 40.	875	15750	1,662

II. Tabelle.

Unmittelbare Ernteergebnisse von der Cultur der Gerste.

No. des Versuchs.	Stroh u. Spreu. Grm.	Körner. Grm.	Verhältniss des Strohs zu den Körnern. —	Anzahl der geernteten Halme. —	100 Halme ohne Körner wiegen: Grm.	100 Halme mit den Körnern wiegen: Grm.
1.	115,0	77,3	2,97:2	—	—	—
			a. *Versuche mit Kochsalz.*			
2.	120,0	84,0	2,85:2	138	87,13	148,12
3.	124,0	90,6	2,72:2	142	87,32	151,13
4.	121,2	82,7	2,95:2	—	—	—
5.	186,6	127,1	2,93:2	194	96,17	161,70
6.	184,9	127,8	2,90:2	—	—	—
7.	126,3	93,4	2,71:2	—	—	—
8.	59,8	28,5	4,18:2	—	—	—
			b. *Versuche mit Salpeter.*			
9.	81,3	58,3	2,78:2	107	76,00	130,47
10.	151,7	110,9	2,73:2	182	83,35	144,28
11.	131,4	92,2	2,85:2	144	91,25	155,3
12.	186,1	119,5	3,11:2	187	99,52	163,5
(13.	88,7	57,5	3,08:2	108	82,13	135,4)
14.	369,1	185,0	3,99:2	—	—	—
15.	205,2	72,0	5,70:2	218	94,13	127,1
			c. *Versuche mit Soda.*			
16.	168,3	113,8	2,96:2	200	84,15	141,1
17.	121,7	87,8	2,77:2	176	69,15	119,0
18.	121,5	91,4	2,66:2	152	80,00	140,1
19.	106,8	74,5	2,86:2	—	—	—
20.	125,6	67,6	3,71:2	—	—	—
21.	102,6	54,1	3,79:2	70	146,57	223,8
			d. *Versuche mit Pottasche.*			
22.	120	74,2	3,23:2	132	90,98	147,3
23.	122	75,0	3,23:2	113	107,70	173,9
24.	118	62,8	3,76:2	138	85,83	131,5
25.	178	86,8	4,10:2	—	—	—
(26.	125	80,6	3,01:2	141	89,02	146,4)
27.	191	78,0	4,90:2	—	—	—
28.	55	0,0	—	—	—	—
			e. *Versuche mit Bittersalz.*			
29.	155	101,6	3,08:2	171	90,55	149,8
30.	122	80,0	3,05:2	130	93,97	155,6
31.	126	79,9	3,17:2	—	—	—

No. des Versuchs.	Stroh u. Spreu. Grm.	Körner. Grm.	Verhältniss des Strohs zu den Körnern. —	Anzahl der geernteten Halme. —	100 Halme ohne Körner wiegen: Grm.	100 Halme mit den Körnern wiegen: Grm.
			f. *Versuche mit Glaubersalz.*			
32.	108	58,8	3,67:2	149	72,50	111,9
33.	122	67,0	3,65:2	182	67,00	103,8
34.	95	64,5	2,90:2	113	84,22	141,4
35.	130	89,5	2,90:2	—	—	—
36.	109	76,7	3,28:2	86	127,0	206,3
37.	80	45,7	3,50:2	80	80,0	125,7
			g. *Versuche mit Kalk.*			
38.	149,0	88,2	3,38:2	119	124,37	198,0
39.	154,6	91,5	3,36:2	—	—	—
40.	95,0	31,0	6,14:2	75	127,0	168,4

III. Tabelle.

Unmittelbare Ernteergebnisse von der Cultur des Buchweizens und des Hafers.

No. des Versuchs.	Buchweizen-Stroh u. Spreu. Grm.	Buchweizen-Körner. Grm.	Verhältniss des Strohs zu den Körnern. —	Haferstroh. Grm.
1.	62,2	15,7	3,96:1	161
		a. *Versuche mit Kochsalz.*		
2.	56,5	19,8	2,85:1	189
3.	47,0	10,3	4,65:1	200
4.	34,6	5,2	6,65:1	208
5.	22,8	4,7	4,85:1	280
6.	8,8	0,6	14,67:1	248
7.	2,0	0,2	10 :1	204
8.	2,6	—	—	170
		b. *Versuche mit Salpeter.*		
9.	54,9	23,4	2,34:1	190
10.	79,9	27,7	2,88:1	168
11.	85,1	27,6	3,09:1	202
12.	90,9	39,3	2,32:1	271
(13.	56,7	22,8	2,49:1	169)
14.	77,8	38,2	2,04:1	276
15.	73,2	25,3	2,89:1	303

No. des Versuchs.	Buchweizen-Stroh u. Spreu. Grm.	Buchweizen-Körner. Grm.	Verhältniss des Strohs zu den Körn en. —	Haferstroh. Grm.
16.	65,2	21,0	3,10:1	200
		c. Versuche mit Soda.		
17.	54,6	16,7	3,27:1	166
18.	66,3	21,6	3,07:1	170
19.	52,2	18,9	2,76:1	229
20.	65,6	25,1	2,61:1	224
21.	31,9	8,1	3,94:1	111
		d. Versuche mit Pottasche.		
22.	75,6	36,5	2,08:1	149
23.	96,2	42,7	2,25:1	204
24.	71,5	35,5	2,01:1	219
25.	87,3	23,0	3,79:1	166
(26.	65,5	32,7	2,02:1	167)
27.	61,4	10,8	5,68:1	242
28.	0,8	—	—	223
		e. Versuche mit Bittersalz.		
29.	96,7	52,1	1,86:1	245
30.	66,9	44,0	1,52:1	173
31.	79,6	36,0	2,21:1	202
		f. Versuche mit Glaubersalz.		
32.	76,2	36,8	2,07:1	178
33.	63,6	40,5	1,57:1	164
34.	65,4	32,7	2,00:1	150
35.	83,7	40,2	2,08:1	164
36.	47,0	15,4	3,06:1	248
37.	22,1	7,9	2,80:1	234
		g. Versuche mit Kalk.		
38.	113,1	52,6	2,15:1	150
39.	104,1	55,4	1,88:1	156
40.	139,2	49,2	2,83:1	206

IV. Tabelle.

Ernteergebnisse von der Cultur der Gerste, auf die Fläche einer Hectare berechnet.

No. des Versuchs.	Stroh und Spreu auf 1 Hectare.	Körner auf 1 Hectare.	Gewichtsverhältniss der Körner; No. 1 = 100. Nach einer gleichen Anzahl Körner (400)	Nach einem gleichen Volumen.
	Kilogrm.	Kilogrm.	p. C.	p. C.
1.	6210	4174	100,00	100,00
		a. Versuche mit Kochsalz.		
2.	6480	4536	97,75	100,43
3.	6660	4892	98,74	100,86
4.	6580	4466	99,60	101,10
5.	10098	6863	99,98	100,43
6.	9990	6901	100,64	100,76
7.	6804	5043	105,53	99,79
8.	3240	2539	97,42	92,40
		b. Versuche mit Salpeter.		
9.	4385	3148	97,76	100,97
10.	8192	5989	99,60	100,22
11.	7096	4979	95,79	101,26
12.	10049	6453	94,65	100,22
(13.	4790	3105	99,46	102,09)
14.	19931	9990	81,38	94,60
15.	11081	3888	73,99	83,49
		c. Versuche mit Soda.		
16.	9088	6145	85,28	96,06
17.	6588	4752	94,44	102,12
18.	6588	4936	95,21	100,84
19.	5778	4050	94,77	100,12
20.	6804	3672	99,91	99,66
21.	5562	2916	98,24	98,95
		d. Versuche mit Pottasche.		
22.	6480	3946	96,02	98,97
23.	6588	4080	100,35	101,37
24.	6372	3390	97,39	101,24
25.	9450	4610	98,81	103,11
26.	6810	4230	95,84	101,26
27.	10314	4210	90,11	99,79
28.	2970	—	—	—
		e. Versuche mit Bittersalz.		
29.	8370	5436	95,52	100,02
30.	6588	4288	97,14	98,75
31.	6804	4292	88,62	98,41

No. des Versuchs.	Stroh und Spreu auf 1 Hectare. Kilogrm.	Körner auf 1 Hectare. Kilogrm.	Gewichtsverhältniss der Körner; No. 1 = 100. Nach einer gleichen Anzahl Körner (400) p. C.	Nach einem gleichen Volumen. p. C.
32.	5832	3180	86,87	98,39
		f. Versuche mit Glaubersalz.		
33.	6588	3612	88,08	100,00
34.	5130	3558	92,88	99,70
35.	7020	4842	93,95	98,37
36.	5886	3988	94,20	98,95
37.	4320	2468	83,43	97,58
		g. Versuche mit Kalk.		
38.	8046	4762	98,00	97,34
39.	8356	4941	96,66	98,37
40.	5130	1674	86,83	90,55

V. Tabelle.

Ernteergebnisse von der Cultur des Buchweizens und des Hafers, auf die Fläche einer Hectare berechnet.

No. des Versuchs.	Buchweizen-Stroh u. Spreu auf 1 Hectare. Kilogrm.	Buchweizen-Körner auf 1 Hectare. Kilogrm.	Haferstroh auf 1 Hectare. Kilogrm.	Stroheitrag an Mittel von Hafer und Gerste auf 1 Hectare. Kilogrm.
1.	3359	848	8694	7452
		a. Versuche mit Kochsalz.		
2.	3051	1069	10206	8343
3.	2538	556	10800	8730
4.	1868	281	11322	8951
5.	1231	254	15120	12609
6.	475	32	13392	11691
7.	108	11	11016	8910
8.	130	0	9180	6210
		b. Versuche mit Salpeter.		
9.	2965	1264	10260	7323
10.	4315	1496	9072	8632
11.	4595	1490	10908	9002
12.	4909	2122	14634	12342
13.	3062	1231	9126	6958
14.	4201	2063	14904	17418
15.	3953	1366	16362	13722

No. des Versuchs.	Buchweizen-Stroh u. Spreu auf 1 Hectare. Kilogrm.	Buchweizen-Körner auf 1 Hectare. Kilogrm.	Haferstroh auf 1 Hectare. Kilogrm.	Strohertrag an Mittel von Hafer und Gerste auf 1 Hectare. Kilogrm.
16.	3521	1134	10800	9944
c. Versuche mit Soda.				
17.	2948	902	8964	7776
18.	3548	1166	9188	7888
19.	2819	1021	12366	9072
20.	3542	1355	12096	9450
21.	1723	437	5994	5778
d. Versuche mit Pottasche.				
22.	4082	1971	8046	7263
23.	5195	2306	11016	8802
24.	3861	1917	11826	9099
25.	4714	1242	12204	10827
26.	3537	1766	9018	7914
27.	3316	583	13068	11691
28.	43	0	12142	7506
e. Versuche mit Bittersalz.				
29.	5222	2813	13230	10800
30.	3613	2376	9342	7833
31.	4298	1944	10908	8618
f. Versuche mit Glaubersalz.				
32.	4115	1987	9612	7722
33.	3436	2187	8856	7722
34.	3532	1766	8100	6615
35.	4520	2171	8856	7938
36.	2538	832	13392	9639
37.	1193	427	12636	8478
g. Versuche mit Kalk.				
38.	6107	2840	8100	8073
39.	5621	2992	8424	8390
40.	7517	2667	11124	8127

Zu den Versuchen, deren Resultate im Vorhergehenden zusammengestellt sind, ist noch nachträglich zu bemerken, dass die Gerste, trotz der theilweise ausserordentlichen Erträge nur auf dem Versuchsbeete No. 15, — also nach der Düngung mit der grössten Menge Salpeter, — vollständig lagerte und deshalb weder im Stroh noch in den Körnern zur normalen Entwicklung gelangen konnte; auf No. 14, wo der Ertrag an vegetabilischer Substanz fast bis ins Unglaubliche gestiegen ist, fand nur im geringen Grade eine Lagerung des Getreides statt, je-

doch wurde dieselbe hier nur künstlisch verhindert durch Bindfäden, die Halme selbst waren von weicher Beschaffenheit, hatten wenig Festigkeit und waren sehr zum Umfallen geneigt; dasselbe war auf No. 27 der Fall, während auf No. 28 die Halme gleich anfangs sich niederlegten und gar nicht bis zur Körnerreife gelangten. Bei dem Hafer hatte auf den Beeten No. 5 bis 7, ferner auf No. 12, 14 und 15, auf No. 19 und 20 und auf 27 und 28 mehr oder weniger eine Niederlegung der Halme stattgefunden; im Uebrigen war der Boden und namentlich der zu kräftige Düngungszustand desselben der Cultur des Hafers offenbar nicht angemessen, die Strohbildung war ausserordentlich vorherrschend, die Halme erreichten mehrentheils Manneshöhe, die Körner jedoch, obgleich zahlreich vorhanden, blieben klein und leicht. Das Gewicht der Körner und deren Verhältniss zum Stroh kann beim Hafer leider nicht mitgetheilt werden, weil ich, während der Hafer in Garben gebunden noch auf dem Versuchsfelde stand, genöthigt war 2 bis 3 Tage zu verreisen; den dadurch eingetretenen Mangel an Aufsicht und Ueberwachung machten zahlreiche Sperlinge sich zu Nutze, indem sie einen grossen Theil der Körner heraushackten und umherstreuten, so dass eine genaue Gewichtsbestimmung derselben nicht mehr stattfinden konnte. In dem Versuche No. 11 waren die Körner vollständig verschont geblieben und hier fand ich das Gewichtsverhältniss derselben zu dem Stroh = 54,8 Grm. zu 212 Grm. oder = 1:3,87, ein Verhältniss, welches im Mittel wohl als das richtige angesehen werden kann. In der II. Tabelle findet man bei den Angaben über das Gewicht von 100 Gerstenhalmen viele Lücken, welche dadurch entstanden, dass die geerntete Strohsubstanz, behufs verschiedener Aschenanalysen verbrannt worden war, ehe die betreffenden Gewichtsbestimmungen vorgenommen wurden. Bei den weiter unten in ihren Resultaten mitgetheilten Versuchen des Jahres 1850 sind diese Gewichtsbestimmungen vollständiger ausgeführt worden. Hinsichtlich des Buchweizens ist noch die Bemerkung hinzuzufügen, dass derselbe auf den Versuchsbeeten der beiden ersten Reihen also auf No. 1 bis 13 und No. 14 bis 26 durch die vorstehenden hohen Gersten- und Haferpflanzen ziemlich stark beschattet wurde, wodurch die vollkommene Entwickelung des Buchweizens, namentlich deren Körnerbildung gehindert und gestört zu sein

schien; wenigstens war das Verhältniss des Krautes zu den Körnern der letzteren durchschnittlich günstiger auf den Beeten No. 27—40, welche gegen Südost dem freien Zutritt der Sonne ausgesetzt waren, mit Ausnahme natürlich von den Beeten, auf welchen, wie auf No. 27 und 28, der Zusatz einer zu grossen Salzmenge die Körnerentwickelung grossentheils verhinderte.

Ehe ich aus den vorliegenden Versuchsresultaten einige Folgerungen ziehe und die klar und unmittelbar in die Augen fallenden Erscheinungen zusammenstelle, werde ich zuerst noch die Ergebnisse der im Jahre 1850 ausgeführten Versuche mittheilen. Sie beziehen sich auf die Cultur des Winterroggens und Winterweizens und ferner des Klee's. Zu diesem Behufe lockerte ich, im Herbste des Jahres 1849, einige Wochen nach der *Ernte der* vorher angeführten Pflanzen, mittelst einer Hacke *die Erde* auf den 40 Versuchsbeeten bis zur Tiefe von 6 bis *8 Zoll* auf, ohne die Grösse und Lage derselben im Geringsten zu verändern; die Wurzelunkräuter wurden sorgfältig herausgesucht und entfernt und sodann am 29. September sowohl der Roggen als auch der Weizen an demselben Tage gesäet, ***ohne dass irgendwo von Neuem eine düngende Substanz zugesetzt wurde.*** Im Frühjahr 1850, am 17 April wurde der Klee ausgesäet. Die Vertheilung dieser Pflanzen auf den Beeten fand auf die Weise statt, dass an die Stelle, wo die Gerste gestanden hatte, der Roggen zu stehen kam, während auf den Hafer der Weizen, auf den Buchweizen der Klee folgte. Im Frühjahre wurden die Beete sämmtlich zur geeigneten Zeit von Unkraut befreit; wegen der überhaupt nassen Witterung des Frühlings und des Sommers war zu keiner Zeit in diesem Jahre eine Unterstützung der Vegetation durch Begiessen der Pflanzen nothwendig. Der Roggen wurde am 17. und 18. Juli, der Weizen am 10. August und der Klee am 15—17. August geerntet. Die Resultate der Versuche waren folgende:

VI. Tabelle.

Unmittelbare Ernteergebnisse von der Cultur des Roggens und des Klee's.

No. des Versuchs.	Roggen-Stroh und Spreu. Grm.	Roggen-Körner. Grm.	Anzahl der geernteten Halme. —	100 Halme ohne Spreu u. Körner wiegen: Grm.	100 Halme mit Spreu u. Körnern wiegen: Grm.	Klee in grünem frischem Zustande. Grm.
1.	72,81	30,21	105	72,3	105,7	332
a. *Versuche mit Kochsalz.*						
2.	69,36	31,60	103	67,6	105,0	498
3.	70,12	33,37	110	61,2	94,1	489
4.	71,99	34,55	114	61,1	92,6	247
5.	77,27	40,02	108	68,5	108,6	435
6.	58,03	30,00	125	45,0	70,5	448
7.	58,44	30,25	105	53,4	84,4	675
8.	53,66	23,09	102	50,3	75,3	470
b. *Versuche mit Salpeter.*						
9.	81,10	36,46	110	71,7	107,0	274
10.	73,12	36,73	109	64,2	100,8	432
11.	69,36	33,03	113	59,1	90,6	474
12.	43,80	18,42	112	37,5	55,5	482
(13.	65,60	30,15	122	51,1	77,3	306)
14.	76,56	32,64	115	65,0	95,0	604
15.	121,21	50,32	126	93,7	136,2	935
c. *Versuche mit Soda.*						
16.	84,95	41,21	117	70,0	108,0	457
17.	71,04	37,80	112	60,9	97,2	418
18.	57,99	29,26	96	58,0	90,9	440
19.	53,47	23,54	98	52,4	78,5	691
20.	53,87	25,76	110	46,9	72,3	634
21.	76,90	32,76	115	64,1	95,3	652
d. *Versuche mit Pottasche.*						
22.	96,57	42,18	127	73,6	109,3	488
23.	70,60	33,76	93	73,4	112,2	493
24.	63,67	29,13	89	68,4	104,2	678
25.	72,43	31,64	94	74,3	110,7	737
26.	76,74	33,24	105	70,3	104,8	313
27.	110,01	38,88	123	88,1	121,6	676
28.	129,14	40,41	125	100,6	135,6	785
e. *Versuche mit Bittersalz.*						
29.	90,41	39,29	138	63,3	94,4	332
30.	102,18	43,43	153	65,0	95,6	291
31.	68,38	33,18	98	67,5	104,0	404

No. des Versuchs.	Roggen-Stroh- und Spreu.	Roggen-Körner.	Anzahl der geernteten Halme.	100 Halme ohne Spreu u. Körner wiegen:	100 Halme mit Spreu u. Körnern wiegen:	Klee in grünem frischem Zustande.
32.	82,73	36,00	154	51,9	77,3	469
			f. Versuche mit Glaubersalz.			
33.	85,99	33,91	153	54,7	79,0	385
34.	37,13	14,89	56	63,5	92,4	439
35.	70,75	31,36	133	51,1	80,0	393
36.	83,85	37,61	144	56,4	84,5	497
37.	76,15	36,55	133	55,2	85,1	493
			g. Versuche mit Kalk.			
38.	59,38	27,58	71	79,8	122,1	496
39.	40,56	15,30	35	111,7	159,5	383
40.	24,35	7,79	20	111,4	160,8	519

VII. Tabelle.

Unmittelbare Ernteergebnisse von der Cultur des Weizens.

No. des Versuchs.	Weizen-Stroh und Spreu.	Weizen-Körner.	Anzahl der geernteten Halme.	100 Halme ohne Spreu u. Körner wiegen:	100 Halme mit Spreu und Körnern wiegen:
	Grm.	Grm.	—	Grm.	Grm.
1.	112,8	45,0	68	155,9	245,8
		a. Versuche mit Kochsalz.			
2.	117,03	51,0	74	138,0	227,1
3.	114,95	50,85	80	126,3	200,7
4.	95,03	45,6	72	115,6	195,3
5.	88,45	48,4	61	124,9	224,3
6.	86,47	41,8	68	110,8	188,6
7.	76,43	39,7	63	104,8	184,3
8.	87,35	33,1	67	114,3	180,0
		b. Versuche mit Salpeter.			
9.	82,85	34,3	61	118,8	192,1
10.	107,85	47,0	67	141,0	231,1
11.	73,35	32,3	48	133,8	220,1
12.	85,15	33,8	63	118,4	118,8
(13.	78,45	27,9	59	115,8	180,3)
14.	218,35	80,4	103	193,2	290,1
15.	136,60	44,1	65	193,8	278,0

No. des Versuchs.	Weizen-Stroh und Spreu.	Weizen-Körner.	Anzahl der geernteten Halme.	100 Halme ohne Spreu u. Körner wiegen:	100 Halme mit Spreu und Körnern wiegen:
Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
16.	94,80	34,7	59	142,4	219,5
		c. *Versuche mit Soda.*			
17.	104,98	41,0	76	123	192,0
18.	115,38	47,7	71	143 6	229,7
19.	83,70	40,2	52	140,4	238,3
20.	110,60	40,5	73	134,8	207,0
21.	113,42	42,7	68	147,5	229,6
		d. *Versuche mit Pottasche.*			
22.	102,30	47,40	65	148,2	230,3
23.	140,90	60.25	94	142,3	214,0
24.	106,75	35,65	61	155,7	233,4
25.	162,25	52,30	91	160,8	235,7
(26.	71,35	29,55	51	120,8	197,8)
27.	181,9	57,0	98	167,9	245,0
28.	202,0	53,9	108	169,8	238,0
		e. *Versuche mit Bittersalz.*			
29.	97,0	46,1	65	129,4	220,2
30.	108,4	52,8	80	116,6	201,4
31.	83,6	41,8	59	120,9	213,4
		f. *Versuche mit Glaubersalz.*			
32.	108,94	52,3	78	122,6	208,0
33.	100,4	46,5	76	111,5	192,6
34.	105,19	52,0	83	107,1	190,5
35.	116,4	55,9	81	122,1	212,0
36.	129,5	56,5	83	133,6	225,5
37.	90,69	37,5	70	111,8	183,1
		g. *Versuche mit Kalk.*			
38.	167,6	75,1	93	156,5	262,4
39.	163,6	58,5	105	134,6	211,5
40.	44,65	20,3	24	156,3	273,2

VIII. Tabelle.

Ernteergebnisse von der Cultur des Roggens und des Klee's, auf die Fläche einer Hectare berechnet.

No. des Versuchs.	Roggen-Stroh und Spreu auf 1 Hectare. Kilogrm.	Roggen-Körner auf 1 Hectare. Kilogrm.	Verhältniss des Strohs zu den Körnern. —	Grüner Klee auf 1 Hectare. Kilogrm.
1.	3932	1631	4,82 : 2	17928
		a. *Versuche mit Kochsalz.*		
2.	3745	1706	4,39 : 2	26892
3.	3787	1802	4,20 : 2	26406
4.	3888	1866	4,16 : 2	13338
5.	4173	2161	3,86 : 2	23490
6.	3132	1620	3,87 : 3	24192
7.	3156	1634	3,86 : 2	36450
8.	2898	1247	4,65 : 2	25380
		b. *Versuche mit Salpeter.*		
9.	4379	1969	4,44 : 2	14796
10.	3949	1983	4,00 : 2	23328
11.	3745	1784	4,20 : 2	25596
12.	2365	995	4,75 : 2	26028
(13.	3542	1628	4,35 : 2	16524)
14.	4234	1763	4,69 : 2	32616
15.	6545	2717	4,82 : 2	50490
		c. *Versuche mit Soda.*		
16.	4587	2225	4,18 : 2	24678
17.	3836	2041	3,76 : 2	22572
18.	3132	1580	3,96 : 2	23760
19.	2887	1271	4,46 : 2	37314
20.	2909	1391	4,18 : 2	34236
21.	4153	1773	4,68 : 2	35208
		d. *Versuche mit Pottasche.*		
22.	5215	2278	4,58 : 2	26352
23.	3812	1823	4,18 : 2	26622
24.	3438	1580	4,37 : 2	36612
25.	3911	1709	4,58 : 2	39798
(26.	4144	1795	4,62 : 2	16902
27.	5941	2099	5,66 : 2	36504
28.	6924	2183	6,41 : 2	42390
		e. *Versuche mit Bittersalz.*		
29.	4882	2121	4,60 : 2	17928
30.	5518	2345	4,71 : 2	15714
31.	3713	1791	4,85 : 2	21816

No. des Versuchs.	Roggen-Stroh und Spreu auf 1 Hectare. Kilogrm.	Roggen-Körner auf 1 Hectare. Kilogrm.	Verhältniss des Strohs zu den Körnern. —	Grüner Klee auf 1 Hectare. Kilogrm.
		f. Versuche mit Glaubersalz.		
32.	4468	1944	4,59 : 2	25336
33.	4644	1833	5,06 : 2	20790
34.	2005	804	4,98 : 2	23706
35.	3820	1694	4,51 : 2	21222
36.	4528	2031	4,45 : 2	26838
37.	4113	1974	4,17 : 2	26622
		g. Versuche mit Kalk.		
38.	3081	1489	4,31 : 2	26784
39.	2190	826	5,30 : 2	20682
40.	1315	420	6,24 : 2	28026

IX. Tabelle.

Ernteergebnisse von der Cultur des Weizens, auf die Fläche einer Hectare berechnet.

No. des Versuchs.	Weizen-Stroh und Spreu auf 1 Hectare. Kilogrm.	Weizen-Körner auf 1 Hectare. Kilogrm.	Verhältniss des Strohs zu den Körnern. —	Strohertrag im Mittel v. Roggen u. Weizen auf 1 Hectare. Kilogrm.	Körnerertrag im Mittel von Roggen und Weizen auf 1 Hectare. Kilogrm.	Stroh- u. Körnerertrag im Mittel v. Roggen und Weizen auf 1 Hectare. Kilogrm.
1.	6091	2430	5,02 : 2	5012	2031	7043
			a. Versuche mit Kochsalz.			
2.	6320	2754	4,60 : 2	5033	2230	7263
3.	6207	2746	4,50 : 2	4997	2274	7271
4.	5132	2462	4,18 : 2	4510	2164	6674
5.	4776	2614	3,66 : 2	4475	2388	6863
6.	4669	2257	4,14 : 2	3901	1939	5840
7.	4127	2144	3,86 : 2	3642	1889	5531
8.	4727	1787	5,28 : 2	3813	1517	5330
			b. Versuche mit Salpeter.			
9.	4474	1852	4,84 : 2	4427	1911	6338
10.	5824	2538	4,58 : 2	4887	2261	7148
11.	3981	1744	4,54 : 2	3863	1764	5627
12.	4598	1825	5,04 : 2	3482	1410	4892
(13.	4236	1507	5,62 : 2	3889	1568	5457)
14.	11791	4342	5,44 : 2	8013	3053	11066
15.	7376	2381	6,20 : 2	6961	2549	9510

No. des Versuchs.	Weizen-Stroh und Spreu auf 1 Hectare.	Weizen-Körner auf 1 Hectare.	Verhältniss des Strohs zu den Körnern.	Strohertrag im Mittel v. Roggen u. Weizen auf 1 Hectare.	Körnerertrag im Mittel von Roggen und Weizen auf 1 Hectare.	Stroh- u. Körnerertrag im Mittel v. Roggen u. Weizen auf 1 Hectare.
	Kilogrm.	Kilogrm.	—	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
16.	5119	1874	5,46 : 2	4854	2050	6904
			c. Versuche mit Soda.			
17.	5669	2214	5,12 : 2	4753	2128	6881
18.	6231	2576	4,84 : 2	4682	2078	6760
19.	4520	2171	4,16 : 2	3704	1721	5425
20.	5972	2187	5,46 : 2	4441	1789	6230
21.	6125	2306	5,32 : 2	5139	2040	7179
			d. Versuche mit Pottasche.			
22.	5524	2560	4,32 : 2	5370	2419	7789
23.	7609	3254	4,50 : 2	5711	2539	8250
24.	5765	1925	5,98 : 2	4602	1753	6355
25.	8762	2824	6,20 : 2	6337	2267	8604
(26.	3853	1596	4,82 : 2	3999	1696	5695)
27.	9821	3078	6,38 : 2	7881	2589	10470
28.	10908	2908	7,50 : 2	8916	2546	11462
			e. Versuche mit Bittersalz.			
29.	5238	2491	4,20 : 2	5060	2306	7366
30.	5853	2849	4,10 : 2	5686	2597	8283
31.	4516	2255	4,00 : 2	4115	2023	6138
			f. Versuche mit Glaubersalz.			
32.	5883	2821	4,16 : 2	5176	2383	7559
33.	5420	2511	4,32 : 2	5032	2172	7204
34.	5680	2808	4,04 : 2	3843	1806	5649
35.	6284	3018	4,16 : 2	5052	2383	7435
36.	6993	3051	4,58 : 2	5761	2172	7933
37.	4898	2025	4,84 : 2	4506	1806	6312
			g. Versuche mit Kalk.			
38.	9051	4056	4,46 : 2	6066	2773	8839
39.	8836	3159	5,58 : 2	5513	1993	7506
40.	2411	1094	4,41 : 2	1863	757	2620

Der Roggen hatte sich nur wenig bestockt und stand nicht sehr dicht, jedenfalls weil die ungünstige Frühjahrs-Witterung die Entwickelung vieler Halme verhinderte; dennoch ist auch hier die Ernte eine recht gute, obgleich nicht viel höher steigend, als dieselbe im Grossen auf dem Acker zu sein pflegt. Der Weizen hat im Allgemeinen verhältnissmässig bessere Ernten geliefert als der Roggen, wie solches in diesem Jahre bekanntlich fast durchgängig auch im Grossen der Fall gewesen ist. Es ist ferner noch zu bemerken, dass als Aussaat beim Weizen vorzüglich schöner und direct bezogener Frankensteiner (schle-

sischer) Weizen benutzt wurde; in dem geernteten Weizen war keine Spur von Brand vorhanden, welcher sonst in jener Gegend nicht selten vorzukommen pflegt. Auf den Beeten Nr. 38 bis 40 sieht man beim Roggen die Ernteergebnisse auffallend niedrig sich herausstellen; die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass auf diesen Beeten die Pflanzen fast vollständig ausgewintert waren, die übrig gebliebenen Pflanzen des Roggens konnten sich nicht mehr bestocken, während die des Weizens sich noch wieder erholten und sich auf Nr. 38 und 39 sogar so stark bestockten, dass eben auf diesen Beeten eine besonders ausgezeichnete Ernte sich ergab, während auf Nr. 40 der Pflanzen zu wenige übriggeblieben waren, als dass auch hier noch eine reichliche Ernte hätte stattfinden können. Die Ursache dieser Auswinterung, welche nur auf den angeführten Beeten beobachtet wurde, liegt, meiner Ueberzeugung zufolge, keineswegs allein in dem Vorhandensein bedeutender Kalkmengen in der Ackerkrume, obgleich dieselben durch die weitere Auflockerung des an sich schon lockeren Bodens hierzu Einiges mögen beigetragen haben, — sondern hauptsächlich in dem zufälligen Umstande, dass diese Ecke des Versuchsfeldes vorzugsweise dem Einfluss der Schneewehen ausgesetzt war, so dass hier grosse Quantitäten Schnee sich aufhäuften, welche nicht zeitig genug entfernt wurden, und sodann bei ihrem Schmelzen zum Verfaulen und zur Erstickung der unter ihnen befindlichen Getreidepflanzen die Veranlassung gaben. Das Gewicht des Klee's ist hier nur in Bezug auf den ganz frischen, grünen Klee mitgetheilt worden, da ich nicht mehr die Zeit bis zum völligen Trocknen desselben abwarten konnte; einige Versuche, welche mit kleineren Quantitäten vorgenommen wurden, bewiesen aber, dass der Klee an der Luft durchschnittlich wenigstens $\frac{4}{5}$ seines ursprünglichen Gewichtes verlor; wie solches bei so jungen und überaus schnell und üppig gewachsenen Kleepflanzen natürlich war. Da der erste Kleeschnitt schon Mitte August weggenommen wurde, und die Witterung nach der Ernte, wie vor derselben dem Gedeihen des Klee's ganz ungewöhnlich günstig war, so hätte später gewiss noch ein zweiter und zwar ebenso guter und reicher Schnitt stattfinden können. 14 Tage, nachdem der Klee geerntet worden war, hatten sich Blätter und Stengel schon sehr dicht und bis zu einer nicht geringen Höhe wiederum entwickelt, und es

zeigten sich schon jetzt in dem äusseren Aussehen auf den einzelnen Beeten alle die Unterschiede abermals ausgedrückt, welche aus den oben angegebenen Gewichtsverhältnissen des ersten Schnittes ersichtlich sind. Der Klee stand schon Mitte August auf den Beeten, welche die grössten Mengen an vegetabilischer Substanz producirt hatten, in voller Blüthe und zwar um so vollkommner, je reichlicher die Ernte sich erwies.

Unter den in obigen Tabellen mitgetheilten Resultaten der von mir in den Jahren 1849 und 1850 ausgeführten Vegetationsversuche bemerkt man einige Zahlenverhältnisse, welche mit den übrigen nicht recht in Uebereinstimmung zu bringen sind. Die Ursache dieser Unregelmässigkeiten ist meistentheils leicht zu ergründen, nur in wenigen Fällen nicht recht klar vorliegend. Es ist natürlich, dass ein Versuchsbeet, welches ungewöhnlich stark mit einem auflöslichen Mineralsalze gedüngt worden ist, auf das angrenzende Beet, welches eine nur sehr schwache Beimischung von einem anderen Salze erhalten hatte, je nach den vorhandenen Mineralstoffen zum Vortheil oder Nachtheil der Vegetation influiren musste. So bemerkt man auf dem Beete Nr. 9 bei der Cultur der Gerste (s. Tab. II u. IV) eine deutliche Verminderung der Ernte, während dagegen der Hafer aus der Einwirkung des auf das Beet Nr. 8 ausgestreuten Kochsalzes, für die Entwickelung seiner vegetabilischen Masse Nutzen gezogen hat. Ebenso bemerkt man den Einfluss des Salpeters noch sehr deutlich auf Nr. 16 bei allen Culturen des Jahres 1849, während dieser Einfluss im Jahre 1850 natürlich schon mehr verwischt ist; ferner hat auch das Beet Nr. 29 offenbar aus der Pottasche, welche dem angrenzenden Beete beigemischt worden war, Nutzen gezogen. Diese Zwischenbeete sind also, weil hier eine doppelte Einwirkung von zwei verschiedenen Salzen, von denen das eine offenbar überwiegt, stattfindet, nicht geeignet zur Lösung der hier vorliegenden Frage, welchen Einfluss die reinen Mineralsalze auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz ausüben, beizutragen. Dessenungeachtet habe ich hier auch die Resultate der auf den angeführten Beeten angestellten Versuche, wenn auch nur der Vollständigkeit wegen, geglaubt mittheilen zu müssen. Ausserdem sind auch in den einzelnen Versuchsreihen selbst zuweilen Zahlenverhältnisse als der Ausdruck der erlangten Resultate aufgeführt, welche nicht

mit den übrigen in Uebereinstimmung erscheinen, dennoch aber denselben in der Wirklichkeit, bei näherer Untersuchung, wenigstens der Mehrzahl nach, keineswegs widersprechen möchten. Ich muss nämlich hier auf einen Umstand, als gar sehr der Beachtung werth, aufmerksam machen, einen Umstand, dessen nachtheiliger Einfluss auf die Richtigkeit der erzielten Resultate, trotz aller Sorgfalt, nicht vollständig hat vermieden werden können, dennoch aber, wie ich überzeugt bin, durch eine einfache Vergleichung und Berechnung wenigstens sehr sich vermindern lässt. Das Beet Nr. 11 z. B. hat trotz der vermehrten Salpetermenge eine geringere Ernte an Gerste in Stroh und Körnern geliefert, als das Beet Nr. 10 (s. Tab. II u. IV); ferner Nr. 19 hat in der Cultur der Gerste weniger vegetabilische Substanz producirt als beide angrenzenden Beete, Nr. 18 und Nr. 20; dasselbe bemerkt man auf Nr. 24 in der mit Pottasche ausgeführten Versuchsreihe. Diese Unregelmässigkeiten, welche aus den Versuchen des Jahres 1849 die auffallendsten sind, hören auf räthselhaft zu sein, wenn man die Ernteergebnisse von der Cultur der Gerste mit denen des Hafers (s. Tab. III u. V) vergleicht, welche gleichzeitig auf denselben Beeten erzielt worden sind. Hier bemerkt man nämlich beim Hafer gerade eine deutliche Zunahme, in Bezug auf die von dem vorhergehenden Beete erzielte Ernte, so dass hierdurch das bei der Gerste gestörte Gleichgewicht wieder hergestellt wird und somit die Regelmässigkeit einer fortschreitenden Zunahme oder Verminderung der Fruchtbarkeit auf den respectiven Beeten in der That keine wesentliche Störung erleidet. Die Ursache der hier angedeuteten Erscheinung liegt offenbar ganz einfach darin, dass in den angeführten Fällen der Cultur der Gerste, im Verhältniss zu den übrigen Versuchen, eine etwas zu kleine Fläche zuertheilt worden ist, während dieses Weniger auf der anderen Seite dem Hafer wiederum zu Gute gekommen ist. Es ist daher nothwendig gewesen, zur Verdeutlichung des wirklichen Einflusses des betreffenden Salzes auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz, das Mittel zu berechnen aus den von der Cultur der Gerste und derjenigen des Hafers erzielten Erträgen, wie solches durchgängig in der That geschehen ist (vgl. Tab. V). Ebenso ersieht man aus den Tabellen VI bis IX, dass ähnliche Abweichungen von der allgemeinen Regel in dem Jahre 1850 bei

der Cultur des Roggens und des Weizens sich herausgestellt haben und in ähnlicher Weise sich auch heben lassen, obgleich bei diesen Versuchen die Zahlenverhältnisse unter sich unmöglich eine so genaue Uebereinstimmung zeigen können, als die aus den Versuchen des Jahres 1849 resultirenden, weil offenbar die Cultur von Winterfrüchten in weit höherem Grade, unter den obwaltenden Verhältnissen, im Ganzen wie im Einzelnen den Einflüssen der Witterung ausgesetzt ist, als dies bei dem Anbau der Sommer-Halmfrüchte der Fall war, und ausserdem, weil hier überhaupt die unmittelbare Einwirkung der Salze schon ziemlich verwischt ist und wenigstens bei den Getreidearten nur noch hervortritt, wo die stärksten Dosen zur Anwendung gekommen sind. Auf einzelne dieser Unregelmässigkeiten werde ich noch weiter unten zurückkommen. Zuletzt muss ich noch einige Worte hinzufügen über die auf den Beeten Nr. 1, 13 und 26 erhaltenen Ernteresultate, welche sämmtlich keine Mineraldüngung erhalten hatten. Im ersten Versuchsjahre bemerkt man auf den Beeten Nr. 1 und 26 in den Gewichtsverhältnissen der Ernten eine fast vollkommene Uebereinstimmung, während auf Nr. 13 bei der Cultur der Gerste eine auffallende Verminderung des Ertrages sich herausstellt, welche nur zum geringeren Theil in dem Mehrertrage des Hafers ihre Erklärung findet. Diese Erscheinung ist um so auffallender, als das angrenzende Beet Nr. 12 eine sehr bedeutende Düngung mit Salpeter erhalten hatte und also nothwendig von hier aus eine günstige Wirkung auf Nr. 13 stattfinden musste, eine Wirkung, welche hinsichtlich der Pottasche von Nr. 25 auf Nr. 26 auch wirklich in den Ernteergebnissen des letzteren Beetes ausgedrückt erscheint, wenn auch nur in sehr geringem Grade. Die verminderte Fruchtbarkeit auf Nr. 13 lässt sich, meiner Ansicht nach, nur durch die etwas ungünstige Lage dieses Versuchsbeetes erklären. Es bildete nämlich Nr. 13, ebenso wie Nr. 26, den Schluss von zwei Reihen neben einander liegender Beete, und ausserdem Nr. 13 die eine Ecke der ganzen Versuchsfläche; es war deshalb dieses Beet an zwei Seiten von oft betretenen Grenzen begrenzt, so dass schon in diesem Umstande die angedeutete Erscheinung ihre Erklärung finden könnte, da die vorhandenen sehr geringen Differenzen wohl durch eine zufällige von Aussen hinzutretende mechanische Störung bei Versuchen, die nach

einem so kleinen Maasstabe ausgeführt worden sind, wie die vorliegenden, verursacht sein können. Uebrigens aber glaube ich, dass die geringere Fruchtbarkeit, welche sich noch weit auffallender im Jahre 1850 und zwar auf beiden Beeten herausstellte, in der That in einem geringeren Gehalte dieser Beete an pflanzenernährenden, assimilirbaren Substanzen ihre natürliche Ursache hatte, da die ursprüngliche, schon im Herbste 1847 vorgenommene, Düngung mit gewöhnlichem Stallmiste hier am äussersten Ende der Versuchsfläche wohl eine etwas schwächere gewesen sein mag und endlich ist auch noch zu berücksichtigen, dass die physikalische Beschaffenheit der Ackerkrume auf den in Rede stehenden Beeten dadurch mochte dem Gedeihen der Pflanzen etwas ungünstiger geworden sein, weil zu deren Bildung theilweise der angrenzende feste Gang verwendet werden musste. Alle diese Umstände haben vielleicht dazu beigetragen, das Productionsvermögen auf den Beeten Nr. 13 und 26 zu vermindern, eine Verminderung, welche im Jahre 1849 nur sehr unbedeutend ist, im Jahre 1850 aber deutlicher, namentlich in der Cultur des Weizens, hervortritt. Von allen Versuchen, welche im Jahre 1850 ausgeführt worden sind, sind offenbar die auf den Anbau von Klee sich beziehenden diejenigen, deren Resultate bei weitem am meisten Regelmässigkeit darbieten. Nur eine einzige Ausnahme von dieser Regelmässigkeit bemerkt man auf der Versuchsfläche Nr. 4, wo der Ertrag ein auffallend niedriger war und die geringere Fruchtbarkeit des Bodens auch während der ganzen Vegetationsperiode des Klee's schon einem flüchtigen Blick sich zu erkennen gab. Die Ursache dieser Erscheinung lässt sich nicht mit Sicherheit ergründen, besonders da die im vorhergehenden Jahre auf derselben Fläche stattgehabte Cultur des Buchweizens, wegen der entschieden nachtheiligen Einwirkung des Kochsalzes auf die Entwickelung dieser Pflanze, nicht wohl zur Vergleichung und als Anhaltepunkt dienen kann.

In dem Folgenden findet man die aus den ausführlich mitgetheilten Versuchsresultaten unmittelbar sich ergebenden und

für die Lösung der hier vorliegenden Frage nicht unwichtigen Punkte zusammengestellt:*)

1. Ergebnisse der Versuche mit Kochsalz.

Die mit Kochsalz angestellten Versuche haben bei der Cultur der *Gerste* ein entschieden günstiges Resultat geliefert; auffallend jedoch ist hier, dass bis zur Anwendung von beinahe 600 Kilogrm. auf 1 Hectare die Wirkung nur unbedeutend erscheint und keineswegs im Verhältniss zu der angewendeten Salzmenge regelmässig steigt; vielmehr tritt diese Wirkung fast plötzlich deutlich hervor und zwar nach der Aufbringung von 1180 Kilogrm. auf die Fläche einer Hectare und verharrt bei diesem Maximum bei einer weiteren Steigerung der Salzmenge bis zu etwa 1800 Kilogrm., während durch noch grössere Quantitäten eine nachtheilige Wirkung sich einstellt und das Erntegewicht sehr bald bis unter dasjenige herabsinkt, welches ohne alle Salzdüngung gewonnen wurde. Es tritt also, unter den vorhandenen Boden-, Witterungs- und klimatischen Verhältnissen, das Maximum der Wirkung bei dem Kochsalze ein, wenn dieses in einer Quantität von 1200 bis 1800 Kilogrm. auf die Fläche einer Hectare ausgestreut wird. Bemerkenswerth ist, dass die Körnerbildung unter dem Einflusse des Kochsalzes durchaus in gleichem Verhältniss wie die Strohbildung fortschreitet und zunimmt, ja dass die erstere sogar, bei Anwendung eines Uebermaasses des Düngmittels, langsamer unterdrückt zu werden scheint, als die letztere, während bei anderen Salzen gewöhnlich im Stroh vorzugsweise die vermehrte Entwickelung der vegetabilischen Substanz sich ausspricht, in den Körnern dagegen in einem nicht so hohen Grade. In dem Versuche Nr. 5 (s. Tab. II und IV) bemerkt man nicht allein dieses günstige Verhältniss zwischen Stroh und Körnern ausgedrückt, sondern dasselbe ist noch ferner in Nr. 6 und Nr. 7 der Fall, obgleich in dem letzteren Versuche die Menge der producirten vegetabilischen Substanz schon bedeutend wieder abgenommen hat; auch sieht man

*) Die im Vorhergehenden in 9 einzelnen Tabellen aufgeführten Zahlenverhältnisse gewinnen sehr an Uebersichtlichkeit und Klarheit, wenn dieselben sämmtlich in zwei oder in eine einzige grosse Tabelle zusammengezogen werden, welche sodann 43 verschiedene Spalten enthalten wird.

gerade in dem Versuche 7 aus der 4ten Spalte der Tab. IV die Körner selbst noch besonders vollkommen entwickelt, da das Gewicht einer bestimmten Anzahl derselben gerade hier am grössten gefunden wurde, während dieses Gewicht sowohl nach der Zahl wie nach dem Volumen in allen anderen hierher gehörenden Versuchen dem Normalgewichte von Nr. 1 weit näher lag, nur sehr wenig von demselben abwich. Aus der 5., 6. und 7. Spalte der Tab. II ergiebt sich ferner noch, dass die vermehrte Bildung an vegetabilischer Substanz, in Nr. 5 z. B., theils in einer stärkeren Bestockung der einzelnen Pflanzen, in der Entwickelung einer grösseren Anzahl von Halmen, theils aber auch in der vollkommneren Ausbildung, in dem grösseren Gewichte der einzelnen Halme ihren Grund hat. In Nr. 8 endlich, wo die grösste Salzmenge zur Anwendung kam, ist offenbar die Entwickelung der ganzen Pflanze gestört; es zeigt sich hier eine sehr deutliche Verminderung an vegetabilischer Masse überhaupt, wie in den Körnern insbesondere, und zwar bei den letzteren nicht allein eine Verringerung der Quantität (in ihrem Verhältniss zum Stroh), sondern auch der Qualität, wie man aus Tab. IV, Spalte 4 und 5 ersehen kann.

Verfolgt man weiter die Wirkung des Kochsalzes auch auf das Gedeihen anderer Pflanzen, so sieht man zunächst bei dem *Hafer* ein Verhalten, welches dem so eben bei der Gerste beschriebenen durchaus analog, fast absolut gleich ist. Leider konnte hier die vermehrte Stoffentwickelung nur bei dem Stroh beobachtet werden, jedoch würde auch bei den Körnern das Verhalten ein ganz ähnliches gewesen sein. Man ersieht aus Tab. III und V, dass die Zunahme im Erntegewichte mit einer vermehrten Anwendung von Kochsalz steigt und zwar hier ein wenig regelmässiger als bei der Gerste, aber in den ersten 3 Versuchen immer nur höchst unbedeutend, bis wiederum in dem Versuche Nr. 5, bei Anwendung von etwa 1150 Kilogrm. auf 1 Hectare, am auffallendsten die Wirkung eintritt, indem hier die grösste Entwickelung an vegetabilischer Substanz stattgefunden hat, während von diesem Culminationspunkte an auf der anderen Seite eine Verminderung der Ernte sich herausstellt und zwar wird diese um so grösser, je beträchtlicher die Menge des angewendeten Salzes war; diese Abnahme findet bei dem Hafer entschieden langsamer und allmählicher statt. Diese

Pflanze scheint offenbar in höherem Grade dem nachtheiligen Einfluss des Kochsalzes, bei Anwendung eines Uebermaasses des letzteren, zu widerstehen die Fähigkeit zu besitzen, als dieses bei der Gerste der Fall ist.

Die dritte Pflanze, deren Verhalten zum Kochsalze in dem Jahre 1849 untersucht wurde, war der *Buchweizen;* diese Pflanze ist in Bezug auf das Kochsalz so zarter Natur, dass schon die geringste Quantität desselben störend einwirkt. Fast ganz regelmässig nimmt das Gewicht der Ernten ab mit dem vermehrten Zusatze an Kochsalz, sowohl in Quantität, wie in Qualität. Jedoch ist hier, wie überall bei der Beobachtung einer nachtheiligen Wirkung des Kochsalzes, zu beachten, dass die erste Ursache zur Verminderung der Ernten auf dem Umstande beruht, dass das Kochsalz namentlich zerstörend auf die ersten zarten Keime des Samenkornes einwirkt oder den Keimprocess gänzlich verhindert; die weiter entwickelte Pflanze scheint bei weitem nicht so empfindlich gegen das Kochsalz zu sein, wenn auch ganz deutlich aus den vorliegenden Versuchen hervorgeht, dass trotzdem ein grosses Uebermaass dieses Stoffes auch die vollständige Entwickelung der ganzen Pflanze zu stören im Stande ist, und namentlich wiederum die Körner- oder Samenbildung unterdrückt. Die eine wie die andere Art des für die Vegetation nachtheiligen Einflusses des Kochsalzes tritt bei den Pflanzen verschiedener Art und Familie ganz verschieden auf; während bei dem Buchweizen schon geringe Mengen schädlich wirken, können bei den Halmfrüchten, bei der Gerste sowohl als bei dem Hafer, sehr beträchtliche Quantitäten nicht allein ohne Nachtheil, sondern sogar mit grossem Nutzen verwendet werden.

Es wird zur noch weiteren Verdeutlichung der im Jahre 1849 erlangten Resultate beitragen, wenn man den durch das Kochsalz bewirkten Mehrertrag an vegetabilischer Substanz für jeden einzelnen Versuch auf eine bestimmte Quantität des Salzes, etwa auf 1000 Kilogrm. für die Fläche einer Hectare, berechnet, weil sich dann sofort herausstellen wird, wo das Verhältniss zwischen dem Mehrertrag und der Quantität des angewendeten Düngstoffes das günstigste war. Da die Cultur des Buchweizens unter den angegebenen Verhältnissen zu negativen Resultaten geführt hat, so müssen wir uns hier auf die Versuche mit der Cultur von Gerste und Hafer beschränken, und

da es hier nur um die Erlangung eines mittleren Resultates bezüglich des Verhaltens beider Pflanzen zu thun ist, so können wir hier nur jene Berechnungen in Bezug auf den im Mittel von Gerste und Hafer erzielten Mehrertrag an Stroh anstellen und mittheilen, zur Beurtheilung des Mehrertrages an Körnern aber nur in den Ernteergebnissen von der Cultur der Gerste einen Anhaltepunkt finden, aus dem Grunde, weil das Gewicht der Körner beim Hafer nicht bestimmt werden konnte.

Nr. des Versuchs.	In den Versuchen angewendete Salzmenge auf eine Hectare.	Dadurch bewirkter Mehrertrag an Stroh im Mittel von Gerste u. Hafer auf 1 Hectare.	Mehrertrag für jeden Versuch berechnet auf 1000 Kilogrm. Salz für eine Hectare.	Derselbe ebenso berechnet Stroh u. Körner zusammengenommen; Verhältniss des Strohes zu den Körnern = 2:1.
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
2.	144	891	6187	9281
3.	288	1278	4438	6657
4.	576	1499	2603	3905
5.	1152	5157	4389	6584
6.	1728	4239	2453	3680
7.	2304	1458	633	950

Es ist hier das Verhältniss des Strohes zu den Körnern dem Gewichte nach = 2:1 angenommen worden, welches den früher gefundenen Zahlen zufolge für die Gerste bezüglich der Körner viel zu niedrig, für den Hafer aber offenbar zu hoch ist, im Mittel jedoch für beide Früchte als das richtige Verhältniss angesehen werden kann. Man sieht deutlich aus der 4. und 5. Spalte obiger Tabelle, dass das Verhältniss des Mehrertrages zu der angewendeten Salzmenge zwei Höhepunkte zeigt, einen gleich anfangs in Nr. 2, sodann in Nr. 3 und 4 herabsteigend, während in Nr. 5 der zweite Höhepunkt liegt und zwar derjenige, welcher für die Wirkung und Anwendung des Kochsalzes offenbar die grösste Bedeutung hat. Merkwürdig ist es, dass auf beiden Seiten von Nr. 5, also in Nr. 4 und in Nr. 6, das Verhältniss des Mehrertrages zu der Salzmenge fast genau um dieselbe Zahlengrösse abnimmt, während in Nr. 4 ebensoviel weniger an Salz ausgestreut wurde, als in Nr. 6 im Verhältniss zu Nr. 5 mehr in Anwendung kam.

Interessant jedenfalls für die Theorie der Wirkung des Kochsalzes sind die im folgenden Jahre (1850) fortgesetzten Versuche, ohne dass neue Salzmengen mit der Ackerkrume vermischt wurden, indem hierdurch die Nachhaltigkeit des in

Rede stehenden Düngmittels bestätigt oder widerlegt werden konnte. Ein einziger flüchtiger Blick auf die erlangten und in dem Tabellen VI bis IX mitgetheilten Resultate reicht hin, die Ueberzeugung zu gewinnen, dass eine Nachhaltigkeit der Wirkung, wenigstens für die Cultur der Halmfrüchte, in keiner Weise vorhanden ist. Weder bei dem *Roggen* noch bei dem *Weizen* ist eine vermehrte Production an vegetabilischer Substanz bemerkbar, im Gegentheil ist in beiden Fällen eine deutliche, wenn auch nur geringe Abnahme der Fruchtbarkeit eingetreten, die im Jahre 1850 um so bedeutender wird, je grössere Quantitäten Kochsalz im vorhergehenden Jahre ausgestreut worden waren. Freilich sind die Unterschiede in den Ergebnissen der verschiedenen Versuche, aus leicht ersichtlichen Gründen, lange nicht so beträchtlich als im ersten Jahre, aber dennoch ist das erwähnte Resultat hier hinlänglich klar und scharf in den *Ernteergebnissen* ausgesprochen. Anfangs allerdings, auf *den* Versuchsbeeten Nr. 2 und 3, wo eine nur geringe Quantität des Salzes zur Anwendung kam, ist bei dem Weizen eine ganz kleine Steigerung in der Production der vegetabilischen Substanz (vgl. Tab. VII und IX), sodann aber bis zu Nr. 8 eine um so entschiedener hervortretende ganz regelmässig verlaufende Verringerung des Erntegewichtes sichtbar, welche sich besonders deutlich in der Körnererzeugung ausspricht. Die Cultur des Roggens hat etwas günstigere Resultate geliefert, in den Versuchen Nr. 2 bis 5 ist die Strohentwickelung derjenigen fast gleich geblieben, wie sie in dem Normalversuche Nr. 1 stattfand, in Nr. 5 ist sogar das Gewicht des erzeugten Strohes noch etwas grösser als in Nr. 1, auf den Beeten Nr. 6 bis 8 ist sodann eine deutliche Verringerung der Strohbildung eingetreten; die Körner haben sich beim Roggen verhältnissmässig besser ausgebildet als das Stroh, von Nr. 1 bis 5 bemerkt man eine deutliche und regelmässig verlaufende Zunahme des Gewichtes, in Nr. 6 und 7 sinkt es wieder bis auf das Normalgewicht von Nr. 1 herab, in Nr. 8 endlich entschieden unter das letztere. Wenn man in Tab. IX die mittleren Erträge an Stroh und Körnern von der Cultur des Roggens und Weizens unter einander vergleicht, so ergeben sich als Differenzen in den Resultaten des Versuches Nr. 1 und der folgenden bis Nr. 8 die hier zusammengestellten Zahlen:

Nr. des Versuches.	Differenzen, im Mittel von Roggen und Weizen im Stroh auf eine Hectare. Kilogrm.	in den Körnern auf 1 Hectare. Kilogrm.	in der vegetabilischen Substanz überhaupt. Kilogrm.
2.	+ 21	+ 199	+ 220
3.	— 15	+ 243	+ 228
4.	— 502	+ 133	— 369
5.	— 537	+ 357	— 180
6.	— 1111	— 92	— 1203
7.	— 1370	— 142	— 1512
8.	— 1199	— 514	— 1713

In den 4 ersten Versuchen hat also offenbar eine Vermehrung der Körnerbildung stattgefunden, während gleichzeitig bereits in der Stroherzeugung eine retrograde Bewegung gemacht worden ist, ein Resultat, welches ganz mit demjenigen übereinstimmt, welches aus den Versuchen des vorhergehenden Jahres sich ergab. Die 4. Spalte der Tabellen VIII und IX ergiebt dieses günstige Verhältniss der Körner zum Stroh, welches auch auf das Jahr 1850 sich erstreckt hat, in Zahlen näher und bestimmter ausgedrückt.

Die Versuche, welche mit der Cultur des *Klee's* angestellt worden sind, haben hinsichtlich der Ergründung der Einwirkung des Kochsalzes auf die Entwickelung dieser Pflanze kein recht deutliches und bestimmt ausgesprochenes Resultat geliefert. Der Einfluss des Kochsalzes ist allerdings auch hier nicht ausgeblieben, aber die Vermehrung der Kleemasse steht keineswegs in einem einfachen Verhältnisse zu der Vermehrung des Salzgehaltes im Boden. Es tritt vielmehr in diesen Versuchen die Zunahme der Productivität des Bodens gleichsam sprungweise, nicht allmählich ein, nämlich zuerst gleich anfangs, schon bei Anwendung einer ganz geringen Menge des Salzes und ausserdem später in Nr. 7 noch einmal, unter Verhältnissen, wo der Salzgehalt des Bodens ungleich grösser ist. Es lässt sich nicht annehmen, dass die im Normalversuche Nr. 1 gefundene Kleequantität durch besondere und zufällige Umstände zu niedrig ausgefallen sei, besonders da die Ernte von den Beeten Nr. 13 und 26 fast genau ebenso gefunden wurde und weil auch die Resultate der übrigen Versuche sämmtlich sehr gut mit dem in der Tabelle angeführten Zahlenverhältniss in Uebereinstimmung sich befinden. Immer aber bleibt es etwas räthselhaft, dass eine so überaus geringe Quantität Kochsalz, wie auf Nr. 2 und

noch dazu im Jahre vorher angewendet wurde, wirklich eine so auffallende Wirkung sollte geäussert haben. Jedenfalls aber geht aus den von mir ausgeführten Versuchen hervor, dass der Klee, wenn er nur eine gewisse Quantität Kochsalz im Boden vorfindet, unempfindlich ist gegen eine bedeutende Vermehrung dieser Substanz, denn in den Versuchen Nr. 2 bis 6 hat das Gewicht der Ernte nirgends eine bemerkenswerthe Veränderung erlitten (mit Ausnahme jedoch von Nr. 4, s. oben); dagegen kann die plötzliche Vermehrung der Kleeernte in Nr. 7 um fast die Hälfte des im Versuche Nr. 6 gefundenen Gewichtes und um das Doppelte im Verhältniss zu Nr. 1, — ebenfalls nur dem Einflusse des Kochsalzes zugeschrieben werden, welcher Einfluss in Nr. 8, wo jedenfalls der Gehalt an Kochsalz zu sehr gesteigert war, wiederum ein weniger günstiger wird.

Aus allen Versuchen, deren Resultate ich in dieser Abhandlung mitgetheilt habe, ergiebt sich hinsichtlich der Wirkung des Kochsalzes auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz mit grosser Klarheit:

a. Das Kochsalz wirkt nur günstig bei Gegenwart von humosen, stickstoffhaltigen Substanzen, bei Abwesenheit derselben, sogar in verhältnissmässig kleinen Quantitäten angewendet, entschieden ungünstig auf alle Pflanzen.

b. Der günstige Einfluss des Kochsalzes tritt ganz besonders deutlich bei den Gräsern, namentlich den Getreidearten hervor, die Blattfrüchte scheinen nur geringere Quantitäten vertragen zu können, wenigstens muss die Salzdüngung, wenn sie eine starke sein soll, längere Zeit der Bestellung vorausgegangen sein. Der Buchweizen ist ganz besonders empfindlich gegen das Kochsalz und schon ganz geringe Quantitäten desselben haben auf das Keimen und die Entwickelung dieser Pflanze einen auffallend nachtheiligen Einfluss ausgeübt

c. Die Gegenwart des Kochsalzes ist vorzugsweise der Entwickelung der Körner qualitativ, wie quantitativ zuträglich, und dieser Einfluss äussert sich selbst noch im zweiten Jahre nach seiner Anwendung bei einer fortgesetzten Cultur von verschiedenen Halmfrüchten.

d. Im Allgemeinen ist die Wirkung des Kochsalzes nur eine einjährige, im zweiten Jahre ist, wenigstens hinsichtlich

der Getreidearten, die Vermehrung der erzeugten vegetabilischen Substanz nur eine sehr unbedeutende, oder, wenn sehr grosse Quantitäten des Salzes zur Anwendung kommen, sogar eine negative. Aus Allem geht hervor, dass das Kochsalz nur in dem Grade wirkt, als assimilirbare stickstoffhaltige Substanzen im Boden gegenwärtig sind; mit deren Abnahme und Verschwinden hört auch die Wirkung des Kochsalzes allmählich auf. Es wäre zu untersuchen, ob nicht die Thätigkeit des Kochsalzes durch Zuführung von stickstoffhaltigen organischen Substanzen aufs Neue angeregt werden könnte.

e. Es sind offenbar überall bei der Wirkung des Kochsalzes zwei verschiedene Arten der Thätigkeit dieses Stoffes wahrzunehmen, welche gewiss wesentlich von einander zu unterscheiden sind. Einmal bemerkt man schon nach Zusatz einer verhältnissmässig geringen Quantität eine deutliche, aber (wenigstens wenn im Uebrigen der Boden in guter Kraft sich befand) nicht sehr bedeutende Vermehrung der Productivität der Ackererde, sodann aber hält diese sich längere Zeit, auch nach Zusatz weit grösserer Mengen des Salzes, fast genau auf derselben Höhe und erst wenn der Salzgehalt noch weiter bis zu einem gewissen Punkte vermehrt worden ist, tritt die zweite Art der Thätigkeit des Kochsalzes, welche bei weitem die wichtigere ist, mit ausserordentlicher Energie hervor. Während die erstere Wirkung in der Herstellung eines gewissen Gleichgewichtes im Boden bezüglich der übrigen pflanzenernährenden Bestandtheile des Bodens ihren einfachen Grund haben mag, scheint die letztere auf einer ganz anderen Ursache und zwar auf einer Wechselwirkung zwischen dem Kochsalze und den vorhandenen organischen stickstoffhaltigen Substanzen zu beruhen. Die letztere Art des günstigeren Einflusses des Kochsalzes auf die vermehrte Entwickelung der vegetabilischen Substanz hat unter den vorhandenen Boden-, Dünger-, Witterungs- und klimatischen Verhältnissen ihren Höhepunkt erreicht bei Anwendung einer Quantität von etwa 1200 Kilogrm. auf der Fläche einer Hectare.

Eine vollständige Theorie der Wirkung des Kochsalzes kann und soll hier nicht gegeben werden, es sind hierzu auch ge-

naue chemische Analysen der Asche der in obigen Versuchen erzeugten vegetabilischen Substanz erforderlich; ich werde in dieser Hinsicht noch Einiges zu erwähnen haben, wenn ich in einer anderen Abhandlung, deren erste Abtheilung ebenfalls zum Drucke schon vorliegt und in einem der nächsten Hefte dieses Journals zur Veröffentlichung gelangen wird, die nöthigen Analysen mitgetheilt habe im Zusammenhange mit zahlreichen anderen chemischen Untersuchungen, welche, wie ich hoffe, geeignet sein werden, die Bedeutung der auflöslichen mineralischen Bestandtheile des Bodens für die chemische Zusammensetzung der Pflanzenaschen näher zu beleuchten, und also auch zur Lösung der Frage, „ob die Mineralbasen in der Pflanzenasche gegenseitig sich zu vertreten im Stande sind oder nicht", einige nicht unwesentliche Beiträge zu liefern. Hinsichtlich der Bedeutung aber, welche die hier mitgetheilten Ergebnisse der mit dem *Kochsalz* nicht allein, sondern auch mit anderen Salzen angestellten Versuche für eine *allgemeine Theorie des Düngers* gewinnen möchten, verweise ich auf ein ausführliches agriculturchemisches Werk, welches in nächster Zukunft dem Urtheile der sachverständigen Leser wird vorgelegt werden.

2. Ergebnisse der Versuche mit Soda.

Die verhältnissmässig nur geringe Vermehrung der vegetabilischen Substanz, welche die Soda bewirkt hat, beweist, dass in dem Kochsalze keineswegs die Gegenwart des Natrons von directem Einflusse ist, sondern es eben nur in Verbindung mit Chlor jene auffallende Wirkung zu äussern vermag. Die Soda hat in dem ersten Jahre ihrer Anwendung bei der Cultur der *Gerste* sich fast ganz indifferent gezeigt, denn die Vermehrung an vegetabilischer Substanz, in dem Stroh von 300 bis 600, in den Körnern von 500 bis 700 Kilogrm., welche hier namentlich in den Versuchen, welche mit nicht sehr grossen Salzmengen ausgeführt wurden, sich ergeben hat, während bei Anwendung noch grösserer Quantitäten sofort eine Verminderung der Ernte eintritt, — dieses Verhalten zeigt, dass bei der Soda, wenigstens hinsichtlich der Gerste, nur die erstere der beiden Arten von Einwirkung, die so ausgezeichnet beim Kochsalze auftraten, vorzugsweise thätig ist; es wird hier die Zunahme an Stroh und besonders an Körnern nur dadurch hervorgebracht, dass eben

nach diesem Zusatze gewissermaassen ein Gleichgewicht zu den übrigen auflöslichen im Boden vorhandenen Mineralbestandtheilen eingetreten ist, mit welchem Gleichgewichte der unter den gewöhnlichen Verhältnissen höchste Grad der Fruchtbarkeit vorhanden ist. Bemerkenswerth übrigens ist es, dass auch nach Anwendung der Soda als Düngmittel das Verhältniss des Gewichtes der Körner zu dem des Strohes entschieden ein günstigeres wird, welches ganz deutlich hinsichtlich der Gerste aus der Tab. II sich ergiebt, und auch noch in dem folgenden Jahre bei der Cultur des Roggens und Weizens, wenn gleich bei weitem nicht so deutlich, sich ausspricht.

Bei der Cultur des *Hafers* ist unter dem Einflusse der Soda bedeutend mehr an vegetabilischer Substanz erzeugt worden, als bei den Versuchen mit Gerste, obgleich auch hier noch bei weitem nicht soviel als nach der Düngung mit gleichen Gewichtsmengen an Kochsalz. Hierbei ist freilich zu beachten, dass die Soda im wasserhaltigen Zustande angewendet wurde und dass, wenn man gleiche Gewichte an Natron in beiden Fällen wollte zur Anwendung bringen, die hierzu erforderlichen Mengen an Kochsalz und Soda zu einander in dem Verhältnisse beinahe wie 1:2½ anwenden müsste; in der gewöhnlichen käuflichen und unverwitterten Soda sind fast 63 p. C. Krystallwasser enthalten. Auf den wasserfreien Zustand reducirt hätte also gerade die Soda auf den Hafer, wenigstens in der Stroherzeugung, einen auffallend günstigen Einfluss im Verhältniss zu der angewendeten Quantität hervorgebracht, wie aus den unten angegebenen Zahlenverhältnissen hervorgeht, welche sich auf die berechnete Wirkung von 1000 Kilogrm. der wasserfreien Soda beziehen. Man könnte daher vermuthen, dass die Aufbringung einer noch beträchtlicheren Quantität der Soda erst die oben erwähnte zweite Art der Wirkung des Kochsalzes auch bei der Gerste hervorgebracht haben würde; diese Vermuthung wird aber gewiss keine richtige sein, denn wir bemerken bereits in dem letzten Versuche (Nr. 21) den Ertrag bei der Gerste sowohl, als namentlich bei dem Hafer bedeutend sich verringern, ausserdem erscheint bei der Gerste bereits in den beiden letzten Versuchen, Nr. 20 und 21, das Verhältniss der Körner zu dem Stroh bedeutend ungünstiger, als in den vorhergehenden Versuchen und endlich ist die Quantität der im Versuche Nr. 21

angewendeten Soda, auch wenn sie auf den wasserfreien Zustand reducirt ist, so bedeutend, dass eine noch grössere Vermehrung derselben der Keimkraft der Samenkörner gewiss nachtheilig werden müsste. Wir betrachten indessen diese mit Soda ausgeführten Versuche noch nicht als ganz geschlossen und machen vorzugsweise darauf aufmerksam, dass gerade auf dem Versuchsbeete Nr. 21, also bei Anwendung der grössten Sodamenge, die wenigen Pflanzen, welche die Periode des Keimens überwanden, eine ausserordentlich starke Bestockung erhielten und sich in den Halmen, weniger in den Körnern, ganz ungewöhnlich kräftig entwickelten, wie man aus der Tab. II ersieht, in welcher das absolute Gewicht von 100 Halmen, mit und ohne Körner, mitgetheilt worden ist. Endlich ist noch hinzuzufügen, dass ebenfalls auf dem Beete Nr. 21 in dem Jahre 1850 bei der Cultur des Roggens sowohl als des Weizens eine etwas bessere Ernte erzielt wurde, als sich in demselben Jahre von den übrigen mit Soda gedüngten Beeten ergab.

Nr. des Versuchs.	Menge des wasserhaltigen Salzes auf eine Hectare.	Dadurch bewirkter Mehrertrag im Mittel von Gerste und Hafer im Stroh, auf 1 Hectare.	Mehrertrag berechnet auf 1000 Kilogrm. des wasserhaltigen Salzes auf 1 Hectare.	Menge des wasserfreien Salzes auf eine Hectare.	Mehrertrag im Stroh von Gerste u. Hafer, berechnet auf 1000 Kilogrm. des wasserfreien Salzes.
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
17.	288	322	1118	107	3608
18.	576	436	735	214	2037
19.	1152	1620	1406	428	3785
20.	2304	1998	867	856	2334
21.	4608	—	—	1712	—

Der *Buchweizen* scheint sich ganz indifferent gegen die Soda zu verhalten, wenigstens bemerkt man in den Ernteergebnissen hinsichtlich des Strohes ein nur unbedeutendes Schwanken um die Zahl, welche in Nr. 1 gefunden wurde; bei den Körnern jedoch hat sich ein ungleich günstigeres Verhältniss zum Stroh herausgestellt und deren Gewicht hat sich beträchtlich vermehrt. Dieses Verhalten ist also sehr verschieden von demjenigen, welches nach der Düngung mit Kochsalz beobachtet wurde, indem dieses eine regelmässige und schnelle Verminderung des Erntegewichtes bewirkte und zwar in den Körnern verhältnissmässig noch auffallender als im Stroh.

Im Jahre 1850 hat die Soda auf die Cultur der Halmfrüchte noch weit ungünstiger eingewirkt als im ersten Jahre nach ihrer

Anwendung, hier ist fast überall eine Verminderung der Ernte eingetreten und zwar am grössten auf dem Versuchsbeete Nr. 19, welches gerade in dem Jahre 1849 die besten Resultate geliefert hatte. Dagegen hat sich der Einfluss der Soda im Jahre 1850 überaus günstig auf das Gedeihen des *Klee's* geäussert und hier vorzugsweise hohe Erträge bewirkt, wie aus der folgenden Zusammenstellung besonders deutlich sich ergiebt.

Nr. des Versuches.	Menge des wasserfreien Salzes auf eine Hectare.	Dadurch bewirkter Mehrertrag an frischem, grünem Klee auf eine Hectare.	Der Mehrertrag berechnet für 1000 Kilogrm. des wasserfreien Salzes.	Derselbe auf Kleeheu reducirt. $\frac{1}{5}$ = lufttrockne Substanz.
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
17.	107	4644	43402	8680
18.	214	5832	27252	5450
19.	428	19386	45294	9059
20.	856	16308	19051	3810
21.	1712	17280	10093	2019

Auch in diesen Zahlen bemerkt man gleichsam zwei Abschnitte, die grösste relative Gewichtsvermehrung der Ernte im Anfange der Versuchsreihe, die grösste absolute in der Mitte derselben, von wo das absolute wie relative Gewicht wiederum sich vermindert, das erstere jedoch hier nur sehr langsam und unbestimmt.

3. *Ergebnisse der Versuche mit Glaubersalz.*

Die Versuche über die Einwirkung des Glaubersalzes auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz haben ganz ähnliche Resultate geliefert, als wie ich sie bei der Soda soeben nachgewiesen habe. Die Resultate sind wiederum für die *Gerste* nicht ganz bestimmt und sofort in die Augen springend; jedoch bemerkt man auch hier eine deutliche Vermehrung der Ernten auf den Beeten Nr. 33 und 35, während freilich auf Nr. 34 eine Abnahme stattgefunden hat; diese Abnahme muss hier aber offenbar als durch zufällige Umstände bedingt und verursacht betrachtet werden, die keineswegs zu dem hier angewendeten Salze in irgend einer Beziehung stehen, zumal da man auf denselben Beeten auch bei der Cultur des Hafers, und in gleichem Grade auch im folgenden Jahre bei dem Anbaue von Roggen und Weizen, ein ähnliches Verhalten bemerkt. Wir können und müssen daher den Versuch Nr. 34 ganz ausser Acht lassen und sehen dann, ganz analog der Wirkung der übrigen Salze, auf

dem Beete Nr. 35 die grösste Fruchtbarkeit auftreten, von welchem Punkte an, nach dem Zusatze einer noch grösseren Salzmenge, wieder eine Abnahme der Ertragsfähigkeit beginnt, die zunehmend auf Nr. 36 und 37 in der Cultur der Gerste sehr deutlich sich ausspricht. Noch deutlicher ist die Wirkung des Glaubersalzes in den Ernteergebnissen von der Cultur des *Hafers* zu erkennen, nur dass hier das Maximum der Stoffbildung erst nach Aufbringung einer grösseren Quantität des Glaubersalzes eintritt, und selbst nach dem Ueberschreiten dieses Punktes ist eine nur unbedeutende Verringerung des Gewichtes bemerkbar, woraus hervorzugehen scheint, dass unter den vorhandenen Verhältnissen das Maximum an vegetabilischer Substanz bei dem Hafer sich erzeugt haben würde nach Aufbringung einer Salzquantität, welche zwischen den beiden zur Anwendung gekommenen Mengen 2610 und 4320 Kilogrm. für die Fläche einer Hectare ungefähr die Mitte halten möchte.

Auch das Glaubersalz wurde im krystallisirten Zustande angewendet und enthielt also eine bedeutende Quantität, beinahe 56 p. C. Krystallwasser. In der folgenden Tabelle sind die durch das Glaubersalz im Mittel von Gerste und Hafer bemerkten Mehrerträge im Stroh sowohl für den wasserhaltigen wie den wasserfreien Zustand des Glaubersalzes berechnet worden.

Nr. des Versuchs.	Menge des wasserhaltigen Salzes auf eine Hectare. Kilogrm.	Mehrertrag an Stroh im Mittel von Gerste und Hafer auf eine Hectare. Kilogrm.	Mehrertrag auf 1000 Kilogrm. des wasserhaltigen Salzes berechnet. Kilogrm.	Menge des wasserfreien Salzes auf 1 Hectare. Kilogrm.	Mehrertrag auf 1000 Kilogrm. des wasserfreien Salzes berechnet. Kilogrm.
33.	360	270	750	158	1709
35.	1440	486	345	632	769
36.	2610	2187	838	1148	1905
37.	4320	1026	237	1901	539

Diese Zahlen sind in Bezug auf den durch 1000 Kilogrm. Salz bewirkten Mehrertrag bedeutend niedriger als sie bei dem Kochsalze und der Soda gefunden wurden, im Uebrigen aber sind auch hier ganz ähnliche gegenseitige Verhältnisse vorhanden, wie sie dort gefunden wurden. Aus der Tab. II ersieht man ferner, dass auch das Glaubersalz mit den übrigen Natronsalzen auf die Körnerentwickelung der Halmfrüchte günstig einwirkt, wenigstens das Gewicht der Körner im Verhältniss zu demjenigen des Strohes deutlich erhöht, eine Erscheinung, welche sich auch im Jahre

1850 bei der Cultur des Roggens und Weizens, wenn gleich im geringeren Grade, bestätigt hat.

Hinsichtlich des *Buchweizens* ist zu bemerken, dass hier von allen in dieser Hinsicht bisher geprüften Natronsalzen zuerst und allein eine deutlich günstige Wirkung eintritt, die sich sowohl in der Ausbildung der Körner wie des Strohes ausspricht. Auf die bessere Körnerentwickelung bei der Cultur des Buchweizens möchte ich aus Gründen, welche ich oben angedeutet habe, kein besonderes Gewicht legen, wohl aber ist die regelmässige Zunahme und Abnahme in der Entwickelung der Stengel und Blätter beachtenswerth.

Die im Jahre 1850 ausgeführten Versuche haben auch hinsichtlich des Glaubersalzes einige nicht unwichtige Resultate geliefert. Zuerst sehen wir sowohl bei dem *Roggen* wie bei dem *Weizen* eine geringe, aber dennoch deutliche Nachwirkung dieses Salzes zu Gunsten der Ernteerträge ausgesprochen und zwar in den Versuchen Nr. 35 und besonders Nr. 36, also auf den Beeten, auf welchen auch im ersten Jahre die besten Ernten stattgefunden hatten, während auf dem Beete Nr. 37 wiederum eine beträchtliche Verminderung in Bezug auf die Erträge von Nr. 36 sich eingestellt hat. Der *Klee* hat ebenfalls noch die günstige Wirkung des Glaubersalzes verspürt, wenn auch keineswegs in dem Grade, wie es bei der Anwendung von Soda beobachtet wurde. Das Gewicht der Kleeernten scheint in einer gewissen Beziehung zu stehen zu den im vorhergehenden Jahre vom Buchweizen erzielten Erträgen und zwar in der Weise, dass, wo dort eine Verringerung der Ernte eintrat, hier eine Vergrösserung derselben stattfand, wie man aus der folgenden Zusammenstellung deutlich ersehen wird.

Nr. des Versuchs.	Menge des wasserfreien Salzes auf 1 Hectare.	Vermehrung oder Verminderung des Ertrages an Buchweizenstroh auf 1 Hectare.	Mehrertrag im Klee auf 1 Hectare. grün.	Mehrertrag im Klee auf 1 Hectare. lufttrocken.	Mehrertrag an Kleeheu, berechnet für 1000 Kilogrm. des wasserfreien Salzes.
	Kilogrm.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.
33.	158	+ 77	2862	572	3620
34.	316	+ 173	5778	1156	3658
35.	632	+ 1161	3294	659	1043
36.	1148	— 821	8910	1782	1552
37.	1901	— 2166	8694	1739	915

4. *Ergebnisse der Versuche mit Pottasche.*

Bei allen Pflanzen, deren Wachsthum und Entwickelung in den vorliegenden Versuchen beobachtet wurde, hat sich die günstige Wirkung der Pottasche entschieden und deutlich ausgesprochen, in der Art jedoch, dass die vermehrte Bildung an vegetabilischer Masse sich fast ausschliesslich auf die Stengel und Blätter erstreckte, während in den Körnern eine nur sehr geringe Zunahme des Erntegewichtes eintrat und ausserdem die Qualität derselben eine wesentliche Verschlechterung erlitt (vgl. Tab. II und IV); dieses Resultat ergiebt sich sowohl aus den im Jahre 1850 als im Jahre 1849 ausgeführten Versuchen. In der folgenden Tabelle findet man die durch die Düngung mit Pottasche bewirkten Gewichtszunahmen aus beiden Versuchsjahren übersichtlich zusammengestellt.

Nr. des Versuchs.	Angewendete Salzmenge auf 1 Hectare. Kilogrm.	Dadurch bewirkter Mehrertrag an Stroh, bei Gerste und Hafer im Mittel. Auf 1 Hectare. Kilogrm.	Nachwirkung im Jahre 1850, bei Roggen u. Weizen, in Stroh u. Körnern. Auf 1 Hectare. Kilogrm.	Mehrerträge aus beiden Jahren zusammengenommen. Auf 1 Hectare. Kilogrm.	Mehrertrag in beiden Jahren, berechnet auf 1000 Kilogrm. Salz für 1 Hect. Kilogrm.	Mehrerträge an Stroh, im Jahre 1849, für sich allein auf 1000 Kilogrm. des Salzes berechnet. Kilogrm.
23.	288	1350	+ 1207	2557	8878	4687
24.	576	1647	− 688	959	1665	2859
25.	1152	3375	+ 1561	4936	4373	2921
27.	2160	4239	+ 3427	7666	3550	1961
28.	4320	54	+ 4419	4463	1033	12

Die Pottasche hat also auch noch im Jahre 1850 eine ungewöhnlich günstige Nachwirkung ausgeübt, welches auf eine längere Nachhaltigkeit dieses Düngmittels schliessen lässt. Um die geringe Wirkung dieses Mineralstoffes auf die Körnerbildung noch weiter zu verdeutlichen, werde ich noch in der folgenden Tabelle die im Jahre 1849 bei der Gerste, im Jahre 1850 bei dem Roggen und dem Weizen bewirkten Mehrerträge zusammenstellen.

Nr. des Versuchs.	Gewichtsunterschiede bei den Körnern der Gerste.	Gewichtsunterschiede bei den Körnern des Roggens.	Gewichtsunterschiede von beiden zusammengenommen.	Gewichtsunterschiede bei den Körnern des Weizens.
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
23.	— 94	+ 192	+ 98	+ 824
24.	— 784	— 51	— 835	— 505
25.	+ 436	+ 78	+ 514	+ 394
27.	+ 36	+ 468	+ 504	+ 648
28.	— 4174	+ 552	— 3622	+ 478

Die auf dem Beete Nr. 24 angestellten Versuche müssen allerdings, durch zufällige Umstände bedingt, bei allen Halmfrüchten unrichtige Resultate, nämlich etwas zu niedrige Gewichtsverhältnisse, geliefert haben und deshalb als nicht hierher gehörend betrachtet werden.

Die Wirkung der Pottasche auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz im *Buchweizen* ist allerdings bis zu einem bestimmten Punkte günstig, obgleich nicht sehr bedeutend, während über diesen Punkt hinaus wiederum eine Abnahme der Ernte stattfindet; der Buchweizen scheint jedoch noch mit sehr bedeutenden Quantitäten an kohlensaurem Kali sich recht gut vertragen zu können, nur dass auch hier dann die Körnerbildung im Verhältniss zur Entwickelung des Krautes allmählich sehr zurücktritt.

Ausserordentlich gross ist der unter dem Einfluss der Pottasche von dem *Klee* gelieferte Mehrertrag an vegetabilischer Substanz und zwar scheint hier die Vergrösserung des Erntegewichtes zu derjenigen des Kaligehaltes im Boden in einem ganz directen Verhältnisse zu stehen. Freilich stimmen die in der Tab. VIII bei den Versuchen Nr. 27 und 28 nicht recht mit dieser Behauptung überein. Hier jedoch muss ich darauf aufmerksam machen, dass die in den angeführten Versuchen erhaltenen Resultate jedenfalls einer Berichtigung bedürfen und zwar in der Art, dass die Zahlen eine gewisse relative Vergrösserung erleiden. Die Vergleichung nämlich der Gewichtsverhältnisse, wie sie bei dem Klee in allen Versuchen von Nr. 27 bis 40 gefunden worden, mit den Resultaten der übrigen Versuche, sowie auch jener Verhältnisse unter einander, lassen kaum den geringsten Zweifel übrig, dass den Culturen des Klee's auf den Versuchsbeeten Nr. 27 bis 40, welche sämmtlich

in einer Reihe (in der dritten) neben einander lagen, eine etwas zu kleine Fläche eingeräumt worden ist, wie denn auch in der That diese Beete überhaupt ein wenig kleiner waren als die übrigen; ausserdem gab auch schon das äussere Aussehen der auf allen diesen Beeten gewachsenen Kleepflanzen zu erkennen, dass das gefundene Gewicht verhältnissmässig zu niedrig müsse ausgefallen sein. Ich trage deshalb nicht das geringste Bedenken, die direct gefundenen Zahlen in Nr. 27 bis 40 sämmtlich um $\frac{1}{6}$ zu vergrössern und in der Tab. VIII an die Stelle der aufgeführten Verhältnisse die folgenden zu setzen. Bei den im Folgenden angegebenen Gewichtsgrössen sind diejenigen ausgelassen, welche sich auf die Uebergangsversuche beziehen.

Nr. des Versuchs.	Frischer, grüner Klee. Directe Ergebnisse von der Fläche eines Quadrat-Ruthenfusses.	Frischer, grüner Klee. Dieselben auf die Fläche einer Hectare berechnet.	Gewicht an Kleeheu. $\frac{1}{5}$ = lufttrockne Subtanz.
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
27.	789	42588	8518
28.	916	49455	9891
30.	340	18333	3667
31.	471	25452	5090
33.	449	24255	4851
34.	512	27657	5531
35.	459	24759	4952
36.	580	31311	6262
37.	575	31059	6212
39.	447	24129	4826
40.	606	32697	6539

Mit diesen Verhältnissen sind also auch die vorher für den durch Glaubersalz bei der Cultur des Klee's bewirkten Mehrertrag berechneten Zahlen zu berichtigen; es ergiebt sich dann im Versuche Nr. 36 z. B. für 1000 Kilogrm. des wasserfreien *Salzes* ein Mehrertrag an Kleeheu von 2573 Kilogrm. Hiernach scheinen die Erträge in Nr. 27 und 28 allerdings ans Unglaubliche zu grenzen, dennoch wurde wirklich auf dem mit Salpeter gedüngten Beete Nr. 15 eine noch etwas grössere Kleemasse producirt. Die Triebkraft auf diesen Beeten war in der That ganz ungeheuer, die Blätter waren deutlich weit grösser als auf den übrigen Versuchsbeeten, dabei zeigten sie ein dunkleres Grün, die einzelnen Blattstengel hatten eine Länge von fast $1\frac{1}{2}$ Fuss, während die mit zahlreichen Blüthen versehenen

Blüthenstengel eine Länge sogar von gegen 4 Fuss erreichten und dabei von einer entsprechenden Dicke waren. Es fand auf diesen Beeten ein förmliches Lagern und Durcheinanderwachsen der Pflanzen statt. Wenden wir uns jetzt zu der näheren Betrachtung der Wirkung der Pottasche auf die Entwickelung von vegetabilischer Substanz, so sehen wir diese Wirkung bei dem Buchweizen und dem Klee in zwei auf einander folgenden Jahren durch die Zahlen in der hier beigefügten Tabelle deutlich ausgedrückt.

Nr. des Versuchs.	Menge des Salzes auf 1 Hectare.	Gewichtsveränderung im Stroh des Buchweizens auf 1 Hectare.	Mehrerträge beim grünen Klee; auf 1 Hect.	Diese Mehrerträge an Klee für 1000 Kilogrm. Salz berechnet. Auf 1 Hectare.	Dieselben auf Kleeheu reducirt. 5 = 1 lufttrockne Substanz.
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
23.	288	+ 1836	8694	30157	6031
24.	576	+ 502	18684	32431	6486
25.	1152	+ 1355	21870	18984	3797
27.	2160	— 43	24660	11417	2283
28.	4320	— 3316	31527	7298	1458

5. *Ergebnisse der Versuche mit Salpeter.*

Die unter Anwendung des Salpeters ausgeführten Versuche gehören eigentlich nicht in die Reihe der hier mitgetheilten Versuche, durch welche zunächst nur die reine und einfache Wirkung der Mineralsalze festgestellt werden sollte; denn bekanntlich ist der Salpeter für die Entwickelung der organischen Substanz auf doppelte Weise thätig, einmal durch seinen Gehalt an Kali und sodann durch seinen Gehalt an Stickstoff. Indessen ist dieser Körper in anderer Hinsicht auch wieder gerade als Beispiel einer solchen doppelten Einwirkung interessant und es mögen deshalb hier die durch denselben erlangten Resultate einige Erörterung finden, wenn wir auch auf diese Weise zukünftigen Untersuchungen vorgreifen.

Die überaus günstige Wirkung des Salpeters als Düngmittel ist durch so vielfache Erfahrung und Beobachtung bekannt, dass die Bestätigung dieser Erfahrungen durch die vorliegenden Versuche durchaus nichts Unerwartetes darbietet. Wir sehen im ersten Jahre der Anwendung dieses Düngstoffes in der Cultur der *Gerste* im Verhältniss zu der aufgebrachten Quantität die Entwickelung der vegetabilischen Substanz überhaupt ganz ausser-

ordentlich zunehmen, freilich verhältnissmässig mehr im Stroh als in den Körnern, die letzteren jedoch ungleich besser sich entwickeln, als es bei Anwendung der Pottasche der Fall war; nur bei zu grosser Vermehrung des Salpeters tritt in der Qualität der Körner eine deutliche Verringerung ein, wie man besonders aus der Tab. IV in Nr. 14 und 15 ersieht. In fast gleicher Weise, wie bei der Gerste, und in ähnlichen Verhältnissen zunehmend hat die Entwickelung des Hafers stattgefunden, bei welcher jedoch nur der Einfluss auf die Strohbildung beobachtet werden konnte. Die Nachhaltigkeit des Salpeters als Düngmittel ist offenbar nur eine sehr geringe, wie die im Jahre 1850 fortgesetzten Versuche klar beweisen, in welchen auf den Versuchsbeeten Nr. 11 und 12 bei dem Roggen sowohl als dem Weizen eine deutliche Verminderung des Erntegewichtes sich ergab, während *nur* auf den Beeten 14 und 15, wo die grössten Mengen des *Salzes* zur Anwendung kamen, noch eine nicht unbedeutende *Nach*wirkung beobachtet wurde.

Nr. des Versuchs.	Menge des angewendeten Salzes auf 1 Hectare. Kilogrm.	Mehrerträge an Stroh im Mittel von Gerste und Hafer, auf 1 Hectare. Kilogrm.	Nachwirkung im Jahre 1850, in Stroh und Körnern beim Roggen und Weizen, im Mittel. Kilogrm.	Die Mehrerträge an Stroh aus dem Jahre 1849 für sich allein auf 1000 Kilogrm. des Salzes berechnet. Kilogrm.
10.	288	1180	+ 105	4132
11.	576	1550	− 1416	2691
12.	1152	4890	− 2151	4244
14	2304	9966	+ 4023	4326
51.	3780	6270	+ 2467	1659

Die Verminderung der Ernten im Jahre 1850 auf den Beeten Nr. 11 und 12 scheint, wenigstens grossentheils, durch äussere Verhältnisse verursacht worden zu sein, indem es durchaus nicht glaublich erscheint, dass eine so bedeutende Menge Salpeter, wie hier zur Anwendung gekommen war, sei es auch nur durch die Gegenwart des Kali's, nicht auch in diesem Jahre eine günstige Wirkung hätte äussern sollen. Wir haben deshalb bei den weiter unten folgenden Betrachtungen bezüglich der Höhe der Wirkung, welche man bei der Cultur von Halmfrüchten dem im Salpeter enthaltenen Stickstoff zuschreiben kann, zunächst nur auf die im Jahre 1849 erlangten Resultate Rücksicht

genommen, indem bei der Cultur der Winterhalmfrüchte überhaupt in diesen Versuchen des Jahres 1850, die Resultate nicht überall einfach und unter sich übereinstimmend gefunden wurden.

Betrachtet man ferner die Wirkung des Salpeters auf Blattfrüchte, auf die Krautbildung des *Buchweizens* im ersten Versuchsjahre und die Nachwirkung auf den *Klee*, welcher jener Pflanze auf derselben Fläche nachfolgte, — so überzeugt man sich, dass in beiden Fällen eine deutliche Vermehrung der Ernte eintrat, welche auch recht deutlich in den Körnern des Buchweizens sich zu erkennen gab. Folgende Uebersicht wird die Höhe dieser Wirkung verdeutlichen.

Nr. des Versuchs.	Menge des Salzes auf 1 Hectare.	Mehrertrag an Stroh des Buchweizens 1849, auf 1 Hectare.	Mehrertrag an grünem Klee im Jahre 1850, auf 1 Hectare.	Mehrertrag an grünem Klee berechnet auf 1000 Kilogrm. des Salzes, auf eine Hectare.	Dieser auf Kleeheu reducirt, $\frac{1}{5}$ = lufttrockne Substanz.
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
10.	288	956	5400	18750	3750
11.	576	1236	7668	16625	3325
12.	1152	1550	8100	7031	1406
14.	2304	842	14688	6375	1275
15.	3780	594	32562	8615	1723

Es findet also bei dem Buchweizen bis zur Anwendung von etwa 1200 Kilogrm. Salpeter eine regelmässige und sehr merkliche Zunahme des Erntegewichtes statt, von diesem Punkte an sinkt dasselbe wiederum langsam, wenn noch mehr des Düngmittels dem Boden beigemischt wurde. Der Klee zeigt ebenso wie bei der Pottasche eine regelmässige und namentlich in den Versuchen 14—15 ausserordentlich bedeutende Vergrösserung des absoluten Gewichtes, dagegen von dem ersten Versuche an (Nr. 10) eine Verminderung des relativen Gewichtes, in Bezug nämlich auf eine gleiche Quantität (1000 Kilogrm.) des Salzes.

Sehr interessant wird es sein, eine Vergleichung anzustellen hinsichtlich der Wirkung der Pottasche und des Salpeters, um vielleicht auf diese Weise den Einfluss des in dem Salpeter enthaltenen Stickstoffes auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz in genauen Zahlenverhältnissen festzustellen. Es muss freilich als Basis der betreffenden Rechnungen eine Hypothese hingestellt werden, dass nämlich das Kali im Salpeter ganz und durchaus in gleicher Weise wirke, wie das Kali in der Pottasche,

eine Vermuthung, welche jedoch einen hohen Grad der Wahrscheinlichkeit durch die Thatsache erlangt, dass der Salpeter in der Ackererde bei Gegenwart von organischen Substanzen eine sehr schnelle Zersetzung erleidet und also baldigst wirklich zu der Entstehung einer seinem Kaligehalte entsprechenden Menge von kohlensaurem Kali die Veranlassung giebt. Auch werden die Resultate der Versuche selbst diese Voraussetzung rechtfertigen. Ferner musste zunächst der Kaligehalt im Salpeter hinsichtlich seiner Wirkung auf eine entsprechende Quantität der Pottasche zurückgeführt werden und da der angewendeten Salpetermenge keineswegs eine gleiche Quantität der in den verschiedenen Versuchen ausgestreuten Pottasche entsprach, so musste also aus den wirklich gefundenen Erntegewichten dasjenige berechnet werden, welches dem Kaligehalte des Salpeters zukam. Hinsichtlich des Kaligehaltes bilden nämlich 1000 Kilogrm. Salpeter ein Aequivalent von 683 Kilogrm. gereinigter Pottasche, also z. B. 1152 Kilogrm. Salpeter entsprechen 787 Kilogrm. Pottasche; die Wirkung aber einer solchen Quantität Pottasche ist nirgends geprüft worden, sie liegt zwischen den wirklich zur Anwendung gekommenen Mengen von 576 und 1152. Um nun die Wirkung von 787 Kilogrm. wenigstens annähernd genau zu bestimmen, hat man offenbar kein anderes Mittel, als die Resultate der Versuche 24 und 25 zusammen zu addiren und daraus die betreffende Zahl nach einer einfachen Gleichung aufzufinden. Diese Gleichung wird z. B. für die Strohbildung im Mittel von Hafer und Gerste die folgende sein:

1728 (576 + 1152 Kilogrm. Pottasche) : 5022 (1647 + 3375 Mehrerträge aus den Versuchen No. 24 und 25) = 787 : X. (X = 2288 Kilogrm.)

Auf diese Weise sind die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Verhältnisse für die Strohernte im Jahre 1849 und für die Kleeernte im Jahre 1850 in No. 11, 12 und 14 berechnet worden; für No. 10 war natürlich nur die entsprechende Nummer (23) bei der Pottasche der einzige Anhaltepunkt, und No. 15 auf No. 27 bezogen worden, weil bei diesem letzteren Versuche eine ähnliche Menge Pottasche zur Anwendung kam.

No. des Versuchs.	Menge des angewendeten Salpeters auf 1 Hectare.	Hierdurch bewirkter Mehrertrag an Stroh 1849.	Menge der dem Salpeter entsprechenden Pottasche, auf 1 Hectare.	Hierdurch bewirkter Mehrertrag an Stroh im Jahre 1849 auf 1 Hectare.	Unterschied des ersteren u. des letzteren Mehrertrages.	Dieser berechnet für 1000 Kilogrm. Salpeter auf 1 Hectare.	Derselbe berechnet für 100 Kilogrm. des in dem Salpeter enthaltenen Stickstoffes.	Durch den Salpeter bewirkter Mehrertrag an Kleeheu 1850.	Durch die Pottasche bewirkter Mehrertrag an Kleeheu 1850.	Nach Abzug des letzteren von dem ersteren.
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
10.	288	1180	197	923	257	885	641	1080	1190	— 110
11.	576	1550	394	1367	183	318	230	1534	2497	— 963
12.	1152	4890	787	2288	2602	2258	1635	1620	3694	— 2074
14.	2304	9966	1575	3618	6348	2755	1996	2934	4425	— 1491
15.	3780	6270	2582	5067	1203	318	230	6512	5896	+ 616

Die auf die vorher angegebenen Voraussetzungen basirten Rechnungen, haben für die Wirkung des in dem Salpeter enthaltenen Stickstoffes sehr niedrige Zahlen geliefert, welche gegen die Richtigkeit jener Voraussetzungen einigen Zweifel aufkommen lassen können; namentlich in den Versuchen No. 10 und 11 ist diese Wirkung fast verschwindend. Indessen muss man bedenken, dass schon an sich der Boden in sehr guter Kraft sich befand, d. h. eine grosse Menge von assimilirbarem Stickstoff enthielt und also durchaus nicht für die Prüfung der Wirkung stickstoffhaltiger Düngmittel geeignet war, welche dagegen in einem völlig ausgetragenen Acker jedenfalls überaus günstige Erfolge gezeigt hätten, während in dem letzteren Falle wiederum die eigentlichen Mineralsalze in ihrer Wirkung gewiss sehr nachgelassen haben würden. In den Versuchen No. 10 und 11 ist ersichtlich die ganze Menge des aus dem Salpeter frei gewordenen Stickstoffes oder Ammoniaks, bis auf eine ganz unbedeutende Quantität, für die Vegetation verloren gegangen, während in dem für die Wirkung des Salpeters am günstigsten ausgefallenen Versuche No. 14 doch auf Rechnung von 100 Kilogrm. des in diesem Salze enthaltenen Stickstoffes etwa 2000 Kilogrm. Stroh und wenn man hierzu ein gleiches Gewicht Körner hinzurechnet, also im Ganzen 4000 Kilogrm. an vegetabilischer Substanz kommen. In dieser vegetabilischen Substanz (Stroh und Körner zusammengenommen) ist nicht mehr als 1 p. C. Stickstoff enthalten, es werden also, wenn auch die ganze Menge des assimilirten Stickstoffes aus dem Salpeter herrührt, dennoch von 100 Kilogrm. 60 unbenutzt als Ammoniak sich verflüchtigt haben.

Es geht ferner aus den in der Tabelle aufgeführten Zahlen ganz entschieden hervor, dass die Nachwirkung des Salpeters, hinsichtlich seines Stickstoffgehaltes unter den vorhandenen Verhältnissen eine durchaus ungünstige war, indem der überall bei der Cultur des Klee's beobachtete Mehrertrag sich in eine Ernteverminderung verwandelt, wenn man die dem vorhandenen Kali entsprechende Wirkung in Abzug bringt; dieser ungünstige Einfluss steigt in den Versuchen No. 10, 11 und 12 mit der zunehmenden Quantität des im vorhergehenden Jahre angewendeten Düngmittels, in dem Versuche No. 14 ist die Nachwirkung eine etwas weniger ungünstige und in No. 15 sogar hat der Stickstoff des Salpeters einen, wenn auch nur wenig, zum Vor-

theil der Kleeernte ausgefallenen Einfluss ausgeübt. Interessant ist es, dass ganz ähnliche Verhältnisse bei der Cultur von Halmfrüchten in dem Jahre 1850 sich herausgestellt haben; nicht allein dass hier in der Ernte des Roggens und Weizens in den Versuchen No. 11 und 12 an sich schon, ohne Abzug der dem Kali zukommenden günstigen Einwirkung, eine sehr merkliche Verminderung des Gewichtes eintritt, sondern auch in den Versuchen No. 14 und 15 reducirten sich nach einer der obigen ähnlichen Rechnung die nicht unbeträchtlichen Mehrerträge fast auf Null, für 1000 Kilogrm. des angewendeten Salpeters in No. 14 auf ein plus von etwa 500 Kilogrm., in No. 15 dagegen auf ein minus von ungefähr gleicher Grösse. Diese unter verschiedenen Verhältnissen aushaltende Regelmässigkeit der in Rede stehenden Erscheinung rechtfertigt die Idee von einer durch äussere Umstände veranlassten Zufälligkeit durchaus nicht und es möchte vielmehr aus den erlangten Resultaten mit ziemlicher Sicherheit hervorgehen, dass bei schon reicher Kraft und Fruchtbarkeit des Bodens der Salpeter nicht allein seinen eigenen Stickstoff grösstentheils ohne Nutzen für die Vegetation in der Form von Ammoniak entwickelt, sondern dass das letztere, in dem Momente seiner Freiwerdung und Verflüchtigung, auch von dem schon früher im Boden enthaltenen assimilirbaren Stickstoff eine, je nach den Umständen verschiedene, aber oft keineswegs unbeträchtliche Quantität mit sich fortreisst und für die Vegetation des nächstfolgenden Jahres verloren macht. Es ergiebt sich endlich auch aus den vorliegenden Versuchen, dass die Zersetzung des Salpeters im Boden ausserordentlich schnell, und zwar selbst bei Aufbringung sehr grosser Quantitäten, vollständig schon im Verlaufe eines einzigen Sommers vor sich geht, und wahrscheinlich um so schneller, je mehr selbst in der Zersetzung begriffene organische Düngsubstanzen gleichzeitig vorhanden sind.

6. *Ergebnisse der Versuche mit Bittersalz.*

Das angewendete Bittersalz war krystallisirt und enthielt in diesem Zustande also eine sehr bedeutende Menge, nämlich 63 p. C. Krystallwasser, so dass in den beiden Versuchen, No. 30 und 31, auf welche hier allein Rücksicht genommen werden kann, die erlangten Ernteresultate sich in der That nur

auf 400 und auf 1066 Kilogrm. des wasserfreien Salzes beziehen. Die Wirkung nun, welche das Bittersalz in den vorliegenden beiden Versuchen geäussert hat, ist allerdings nur eine sehr schwache, aber dennoch im Allgemeinen, namentlich im ersten Jahre seiner Aufbringung, eine deutlich günstige, wie man aus der folgenden Zusammenstellung ersehen wird.

No. des Versuchs.	Menge des wasserfreien Salzes auf 1 Hect.	Mehrertrag, im Stroh des Hafers und der Gerste, im Mittel; auf 1 Hectare.	Mehrertrag im Stroh d. Buchweizens auf 1 Hectare.	Nachwirkung auf Roggen und Weizen im Mittel (Körner und Stroh).	Nachwirkung auf den Klee (grüner frischer Klee).
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
30.	400	381	254	+ 1240	+ 405
31.	1066	1166	939	— 905	+ 7524

Die Gewichtszunahme in den verschiedenen Ernten fand gleichmässig bei den Körnern, wie bei dem Stroh statt; auffallend namentlich ist in No. 30 bei dem Buchweizen die im Verhältniss zum Stroh so überaus günstige Entwickelung der Körner (vergl. Tab. III). Es ist zu bedauern, dass die Versuche nicht mit noch grösseren Quantitäten des Salzes fortgesetzt wurden, wo alsdann die Wirkung dieser Mineralverbindung auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz überhaupt, wie bei einzelnen Pflanzen insbesondere gewiss noch deutlicher und bestimmter sich herausgestellt haben würde.

7. *Ergebnisse der Versuche mit Kalk.*

Auch der Versuche mit Kalk sind nur wenige ausgeführt worden, aber diese wenigen Versuche haben schon ziemlich bestimmte Resultate geliefert hinsichtlich des Verhaltens dieses Düngmittels unter den vorhandenen Bodenverhältnissen. Diese Wirkung auf die Culturen des Jahres 1849, so wie auf den Klee im Jahre 1850 mögen die in der beigefügten Tabelle angegebenen Zahlen näher verdeutlichen.

No. des Versuchs.	Menge des Kalkes auf 1 Hectare.	Wirkung auf die Cultur der Gerste. Stroh.	Wirkung auf die Cultur der Gerste. Körner.	Wirkung auf die Entwickelung des Haferstrohes.	Wirkung auf die Entwickelung des Buchweizenstrohes.	Mehrertrag an frischem, grünem Klee.
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
39.	9000	+ 2146	+ 667	— 270	+ 2262	+ 6201
40.	15750	— 1080	— 2500	+ 2430	+ 4158	+ 14769

Die Gerste zeigt bei Anwendung einer so grossen Quantität des Kalkes eine bedeutende Verminderung der Erträge, die sich besonders in den Körnern ausspricht, während das Düngmittel, bis zur Quantität von 9000 Kilogrm. auf der Fläche einer Hectare angewendet, noch günstigen Erfolg, vorzugsweise jedoch nur auf die Strohbildung geäussert hat. Der Hafer dagegen hat erst nach Aufbringung einer ausserordentlich bedeutenden Menge Kalk in seinem Wachsthum eine deutliche Unterstützung gefunden. Die im folgenden Jahre durchgeführten Versuche bezüglich des Gedeihens der Winterhalmfrüchte können, wegen theilweise stattgefundener Auswinterung (s. oben), hier nicht maassgebend sein, obgleich der deutlich grössere Mehrertrag an Weizenstroh und Körnern in No. 39 jedenfalls mit der Gegenwart des Kalkes in sehr naher Verbindung steht. Dagegen sieht man durch den Kalk sowohl im Jahre 1849, wie im Jahre 1850 das Gedeihen der Blattfrüchte in hohem Grade gefördert. Nirgends hat der Buchweizen so überaus grosse Erträge, im Stroh wie in den Körnern, geliefert, als unter dem Einfluss des Kalkes und ebenso ist noch im folgenden Jahre diese günstige Wirkung bei der Cultur des Klee's auf das Deutlichste ausgesprochen. Der Klee stand auf den Versuchsbeeten No. 38 bis 40 zur Zeit seiner Ernte in voller Blüthe und zeigte, wenn auch nicht die Länge und Stärke, wie auf No. 14 und 15, wie auf Nr. 27 und 28, so doch einen sehr dichten und kräftigen Stand.

Sehr anschaulich und übersichtlich kann man die Grösse der Wirkung sämmtlicher hier in Untersuchung genommener Salze machen, wenn man die Mehrerträge in dem Versuche bei jedem Salze, wo der relativ günstigste Erfolg sich gezeigt hat, auf 1000 Kilogrm. des angewendeten wasserfreien Salzes bezieht und die so sich ergebenden Zahlen zur gegenseitigen Vergleichung in eine einzige kleine Tabelle zusammenstellt. Bei dieser hier folgenden Zusammenstellung ist auf den Kalk keine Rücksicht genommen, weil seine Wirkung vorzugsweise in der Verbesserung des Bodens in physikalischer Hinsicht ihren Grund hat. Es sind ferner nur die Mehrerträge im Mittel von der Cultur der Gerste und des Hafers und aus dem zweiten Versuchsjahre die Mehrerträge an Kleeheu in Rechnung gezogen worden, weil eben nur diese Substanzen sichere Anhalte-

punkte darbieten, welche man in den Resultaten der mit dem Anbau von Buchweizen und den Winterhalmfrüchten ausgeführten Versuche manchmal vermisst. Endlich sind in der folgenden Tabelle nur die Zahlen aufgeführt worden, welche sich auf diejenigen Versuche beziehen, in welchen bei Anwendung einer ziemlich beträchtlichen Quantität (ungefähr 1000 Kilogrm. auf 1 Hectare) des Düngmittels der höchste relative Mehrertrag sich herausstellte; allerdings nämlich ist fast bei allen vorliegenden Versuchsreihen die Zunahme des Erntegewichtes bezüglich der Quantität des angewendeten Salzes in den Fällen relativ am bedeutendsten, wo nur verhältnissmässig geringe Salzmengen (von 200 bis 300 Kilogrm.) ausgestreut wurden, aber hier sind die direct gefundenen Zahlenunterschiede überhaupt zu niedrig, als dass sie unter sich zu einer Vergleichung, wie sie hier vorgenommen werden soll, benutzt werden könnten.

	Bezeichnung des Salzes.	Mehrerträge, berechnet für 1000 Kilogrm. der wasserfreien Salze.			Menge des in den betreffenden Versuchen wirklich angewendeten Salzes auf 1 Hect.
		An Stroh von Gerste u. Hafer im Mittel auf 1 Hectare.	An Stroh und Körnern zusammen Stroh zu d. Körnern.	An Kleeheu auf 1 Hectare.	
		Kilogrm.	Kilogrm	Kilogrm.	Kilogrm.
1.	Kochsalz	4389	6584	966	1152
2.	Soda	2334	3501	3810	856
3.	Glaubersalz	1905	2858	2573	1148
4.	Pottasche	2921	2921	3797	1152
5.	Salpeter	4244	6366	1406	1152
	Wirkung des im Salpeter enthaltenen Stickstoffes	2258	4516	— 1800	1152
6.	Bittersalz	1094	1641	+ 1412	1066

In der dritten Spalte dieser Tabelle ist das Gewicht des Mehrertrages an Stroh und Körnern zusammengenommen angegeben und zwar nach dem Verhältniss der letzteren zu dem ersteren = 1:2 (s. oben), nur bei der Pottasche ist auf die Körnervermehrung gar nicht Rücksicht genommen worden, weil hier in der That eine solche fast gar nicht stattfand; dagegen ist für die Wirkung des in dem Salpeter enthaltenen Stickstoffes ein an Körnern dem des Strohes gleiches Gewicht in Anschlag gebracht worden, welches durch die Versuchsresultate selbst vollkommen gerechtfertigt erscheint.

Schliesslich füge ich nur noch einige Worte hinzu über die Höhe der in diesen Versuchen erzielten Erträge überhaupt. Schon in dem Normalversuche No. 1 war die Ernte an Körnern, wie an Stroh eine ungewöhnlich grosse, sie betrug bei der Gerste an Körnern für die Fläche einer Hectare reichlich 4000 Kilogrm., und für die Fläche eines sächsischen Ackers etwa 32 Dresdner Scheffel, ein Ertrag, der im Grossen wohl kaum jemals erreicht worden ist; auf dem Rittergute Brösa war die Gerstenernte in den Jahren 1848 und 1849 eine sehr glückliche gewesen, sie hatte nämlich durchschnittlich vom Acker etwa 24 Dresdner Scheffel geliefert. Jene Erträge also, welche in diesen nach einem kleinen Maassstabe ausgeführten Versuchen sich herausstellten, beweisen, in wie hohem Grade man die Ergiebigkeit des Bodens zu steigern im Stande ist, einerseits durch eine der Gartencultur ähnliche sorgfältigere mechanische Bearbeitung, andererseits aber insbesondere durch Zusatz von gewissen Salzen in bestimmten Mengenverhältnissen. Die hier ausführlich besprochenen Versuche hätten ganz andere, aber gewiss nicht weniger interessante Resultate geliefert, wenn man statt eines in guter Düngkraft befindlichen Bodens sich eines völlig ausgetragenen und unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht mehr lohnende Erträge liefernden Ackers bedient hätte. Zur näheren und vollständigeren Charakteristik der Wechselwirkung, welche stattfindet zwischen den angeführten Salzen und den im Boden bereits vorhandenen Bestandtheilen, so wie der Entwickelung der vegetabilischen Substanz selbst, — wird es erforderlich sein, diese sämmtlichen Versuche nochmals auf einem solchen ausgetragenen Boden zu wiederholen. Wo aber eine Fortsetzung der hier mitgetheilten Versuche zur Prüfung noch anderer einfacher oder zusammengesetzter Düngmittel, vorgenommen werden soll, ist es überall wünschenswerth, bei jeder neuen Versuchsreihe, um einen sichern Anknüpfungspunkt an die vorliegenden Versuche zu erhalten, die Wirkung irgend eines der hier schon sorgfältig geprüften Salze von Neuem durch ähnliche Vegetationsversuche unter den vorhandenen Boden-, Dünger-, Witterungs- und klimatischen Verhältnissen festzustellen, und hierzu möchten das Kochsalz oder die Pottasche wegen der Grösse und Regelmässigkeit ihrer Einwirkung besonders geeignet sein.

Nachschrift.

In der vorstehenden Abhandlung sind zwei Irrthümer vorhanden, welche leider wegen des schon zu weit vorgeschrittenen Druckes nicht mehr berichtigt werden konnten und deswegen hier nachträglich Erwähnung finden mögen.

1. Bei den im Eingange dieser Ausarbeitung beschriebenen, auf humusfreiem Boden ausgeführten Versuchen ist zu No. 11 und 12 zu bemerken, dass die betreffenden Beete ausser den angegebenen Substanzen noch 14 Grm. *Salmiak* beigemischt erhielten, von denen also auf No. 11. 5 Grm., auf No. 12 dagegen 10 Grm. vertheilt wurden. Die an das Resultat dieser beiden Versuche geknüpften Folgerungen sind deswegen nicht als unrichtig zu betrachten, weil doch jedenfalls das Salmiak, welches als solches nicht in die Pflanze übergegangen ist, erst eine Zersetzung im Boden erleiden musste, welche nur durch die kohlensauren Erden bewirkt werden konnte. Die Bildung von kohlensauren Erden aber konnte, unter den vorhandenen Verhältnissen, nur auf Kosten des aus der Atmosphäre absorbirten kohlensauren Ammoniaks geschehen.

2. In der Tabelle I (3te Spalte) sind die Zahlen, welche den Procentgehalt des Erdreiches an zugesetzten Salzen ausdrücken, aus Versehen viel zu hoch angegeben. Bei einem specifischen Gewicht der Ackererde = 1,5 ist das Gewicht eines Cubikmeters der bei 100° getrockneten Erde = 1500 Kilogramm. Da nun 1 Hectare 10,000 Cubikmeter Oberfläche hat, so beträgt das Gewicht der ganzen Ackerkrume, bei 6 Zoll oder 0,163 Meter Tiefe, = 2,445,000 Kilogrm.; es würden also z. B. 144 Kilogrm. des angewendeten Düngmittels nur 0,0059 p. C. des Erdreiches ausmachen, mithin die in der Tabelle angegebenen Zahlen sämmtlich ungefähr um das 2½fache zu vermindern sein.

Emil Wolff.

III.

Ueber die Farbstoffe des Gelbholzes (Morus tinctoria).

Von

Dr. **Rudolf Wagner,**
Assistenten am Universitätslaboratorium zu Leipzig.

Erste Abtheilung.

Das Holz des Färbermaulbeerbaumes (*Morus tinctoria Jacq; Broussonetia tinctoria Kunth.*), im Handel als *Gelbholz* vorkommend, ist von Chevreul*), George**) und angeblich auch von Preisser***) untersucht worden. Der erstere Chemiker beschäftigte sich hauptsächlich mit den in dem Gelbholz enthaltenen Farbstoffen und fand deren zwei, welche die Eigenschaft haben, mit Alaun behandelte Stoffe gelb zu färben. Er nannte diese Körper *weisses* und *gelbes Morin.* George lieferte eine oberflächliche Analyse des Holzes. Dieser Chemiker giebt an, dass das Gelbholz 15 p. C. in heissem Wasser lösliche Stoffe, be-

*) *Chevreul, la Chemie appliquée à la teinture II, 150.*

**) Berzelius, Chemie, erste Auflage III, 668.

***) Dies. Journ. XXXII, 155.

Vor ungefähr 3 Jahren, als die oben erwähnten Abhandlungen über die Farbstoffe noch nicht erschienen waren, versuchte ich, den Farbstoff aus dem *Orlean* (*Bixa Orellana*) nach Preisser's Methode zu isoliren. Dieser zufolge würde die Verbindung des basisch-salpetersauren Bleioxydes mit dem Farbstoff durch Schwefelwasserstoff dergestalt zerlegt, dass sich Schwefelblei bilde und der Farbstoff im Wasser aufgelöst bliebe. Schon bei dem Lesen dieser Angaben stiegen in mir Zweifel auf, die durch das Experiment vollständig gerechtfertigt wurden. Denn als ich die Flüssigkeit vom Schwefelwasserniederschlage abfiltrirte und das Filtrat bei der gelindesten Wärme abdampfte, erhielt ich keinen krystallinischen Körper und kein Bixin. Selbst beim Abdampfen bis zur Trockne erhielt ich nur einen unbedeutenden Rückstand von Schwefel und einem Ammoniaksalze, das vielleicht durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Salpetersäure entstanden, wahrscheinlicher aber durch den Harn, mit welchem man den Orlean befeuchtet, in die Flüssigkeit gekommen war. Der Farbstoff befand sich als harzartiger, in Wasser unlöslicher Körper neben dem Schwefelblei und liess sich von diesem mittelst Alkohol oder einer Lösung eines kohlensauren Alkalis trennen.

stehend aus Gummi, Gerbsäure, Farbstoff und Gallussäure enthalte. Preisser's Angaben über die Darstellung der Farbstoffe sind von Arppe (Ann. der Chem. und Pharm. LV, 101), Elsner (dies. Journ. XXXV, 377), Schlieper (Ann. der Chem. und Pharm. LVIII, 369), Schiel (ibid. LX, 76), Bolley und Wydler, (dies. Journ. XLIII, 507) und Weyermann und Häffely (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIV, 226) sowohl im Allgemeinen als insbesondere in Bezug auf verschiedene gelbe und rothe Farbstoffe, namentlich auf das Carthamin, die Farbstoffe des Krapps, des Rothholzes, des Sandelholzes, der Alkanna, des Drachenblutes, des Quercitrons u. s. w. sattsam widerlegt worden. Auch hinsichtlich der Farbstoffe des Gelbholzes habe ich mich von der Unrichtigkeit der Angaben Preisser's überzeugt. Von allen in seiner citirten Abhandlung über das Morin und das Moreïn angeführten Eigenschaften und Reactionen habe ich nur wenige bestätigt gefunden, nämlich diejenigen, welche Wiederholungen von Chevreul's Angaben sind. Ueber die Unmöglichkeit nach Preisser's Methode überhaupt Farbstoffe darzustellen, ist kein Wort mehr zu verlieren. Weil einige Farbstoffe im ursprünglichen Zustande ungefärbt sind und durch Oxydation in gefärbte Verbindungen übergehen, so meinte Preisser, jeder Farbstoff müsse ungefärbt sein, und durch Oxydation in ein *eïn* übergehen, ohne zu bedenken, dass die Pflanzenpigmente ausser dem Gefärbtsein keinen gemeinsamen Charakter besitzen. So erdachte er sein Morin und Moreïn.

Sogleich beim Anfange meiner Untersuchung bemerkte ich, dass ich die von Chevreul erhaltenen Resultate nur zum kleinsten Theil benutzen konnte, da derselbe, wie aus seiner Abhandlung hervorgeht, nicht mit reinen Farbstoffen operirte. Ausserdem beziehen sich die meisten seiner Angaben auf das Verhalten der Reagentien gegen eine Abkochung des Gelbholzes, nicht aber gegen die Farbstoffe selbst.

Ich hatte es mir zur Aufgabe gestellt, die Farbstoffe des Gelbholzes *rein* darzustellen und dieselben einer möglichst ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen. Die dabei erhaltenen Resultate habe ich in der folgenden Abhandlung niedergelegt, obgleich ich nicht verheblen kann, dass einige Lücken geblieben sind, die bei der grossen Veränderlichkeit der Farbstoffe, welche mir namentlich bei dem Studium der Zersetzungsproducte Schwie-

rigkeiten in den Weg legten, bis jetzt nicht auszufüllen waren.

Darstellung der Farbstoffe.

Wie Chevreul es vorschreibt, kochte ich zur Darstellung der Farbstoffe das Gelbholz wiederholt mit Wasser aus, filtrirte die Abkochung siedend heiss und überliess das Filtrat mehrere Tage lang sich selbst. Es schied sich ein dicker, gelber Bodensatz aus, der auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Dieser Niederschlag erschien unter dem Mikroskop aus schwefelgelben Krystallbüscheln bestehend, und ist nach Chevreul das Morin. Eine genauere Prüfung dieses Körpers zeigte mir aber, dass diese Substanz aus einer grossen Quantität einer eigenthümlichen Gerbsäure und einer Kalkverbindung bestehe, welche letztere im Wasser nur schwierig, leicht aber in Alkohol löslich war. Diese Kalkverbindung enthält den eigentlichen Farbstoff des Gelbholzes, für welchen ich den Namen *Morin* (Morinsäure) beibehalte.

Morin.

Darstellung des Morins. Um diesen Körper rein darzustellen, blieb ich nach vielen Versuchen bei folgender Methode stehen. Gelbholz wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, die Abkochungen werden kochend filtrirt und so weit abgedampft, dass die Menge der von 5 Kilogrm. des Holzes erhaltenen Abkochungen ungefähr fünf Liter beträgt. Diese concentrirte Flüssigkeit wird sich selbst überlassen. Nach 1—2 Tagen hat sich in den Gläsern ein mehrere Zoll hoher Absatz der erwähnten Verbindung gebildet, über welchem eine braune Flüssigkeit steht, aus der durch weiteres Abdampfen und Stehenlassen noch eine sehr kleine Menge der gelben Verbindung erhalten werden kann. Diese Flüssigkeit enthält wesentlich die in dem Gelbholz vorkommende eigenthümliche Gerbsäure, die ebenfalls Farbstoff ist und durch vorsichtiges Abdampfen dieser Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne erhalten werden kann. Ich bezeichne diese Säure in der Folge mit dem Namen *Moringerbsäure.*

Die durch Absetzenlassen und Abfiltriren erhaltene gelbe Verbindung wird, nachdem durch Auspressen zwischen Fliesspapier der grösste Theil der Flüssigkeit entfernt worden ist,

in siedendem Alkohol gelöst, und die alkoholische Lösung in die acht- bis zehnfache Menge Wasser gegossen. Dadurch wird der *Morin-Kalk* in gelbbraunen Flocken ausgeschieden, während die Moringerbsäure gelöst bleibt. Diese Operation wird drei bis vier Mal wiederholt. Der ausgeschiedene Morinkalk wird auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Diese Verbindung erscheint nach drei- bis viermaligem Auflösen und Fällen als schwefelgelbes, krystallinisches Pulver, das sich aus seiner alkoholischen Lösung in kleinen, ebenfalls schwefelgelben Krystallen abscheidet. Bei dem Verbrennen auf dem Platinblech hinterlässt sie eine weisse Asche, die nur aus kohlensaurem Kalk besteht.

1. 0,281 Grm. dieses bei 100° getrockneten, dreimal auf gelösten und gefällten Körpers hinterliessen nach dem Verbrennen 0,035 Grm. Asche. Diese Asche wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und aus dieser Lösung durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen kohlensauren Kalkes betrug 0,032 Grm. In den 0,281 Grm. Morin-Kalk waren demnach enthalten 0,0196 Grm. oder 6,94 p. C. Kalk.

2. 0,450 Grm. derselben Substanz gaben 0,054 Grm. Asche, entsprechend 0,0302 Grm. oder 6,708 p. C. Kalk.

3. 0,106 Grm. eines anderen Präparates, das zweimal durch Wasser gefällt worden war, gaben 0,015 Grm. Asche, entsprechend 0,0084 Grm. oder 7,9 p. C. Kalk. Die Asche dieser Probe war etwas röthlich.

Berücksichtigen wir nur die beiden ersten Versuche, so enthält der Morinkalk im Mittel 6,8 p. C. Kalk. Um aus dieser Verbindung das Morin rein zu erhalten, wird der Morin-Kalk mit einer dem Kalkgehalte entsprechenden Menge krystallisirter Oxalsäure (mit ungefähr 12 p. C. vom Gewicht des Morin-Kalkes) und der 15—20fachen Menge Alkohol von circa 75% gekocht, die Lösung siedend heiss filtrirt, und das Filtrat in die 100fache Menge kalten Wassers gegossen. Das Morin scheidet sich sogleich als gelblich-weisses krystallinisches Pulver aus, das durch abermaliges Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser vollkommen weiss erhalten werden kann. Der Niederschlag wird abfiltrirt und das so erhaltene Morin bei möglichst abge-

haltener Luft bei 100° getrocknet. Es hinterlässt nach dem Verbrennen keine Asche.

Versuche, das Morin aus dem Morin-Kalk durch Essigsäure, wie das Santonin aus dem Santonin-Kalk *), darzustellen, gaben zwar nicht ungenügende Resultate, doch war das so erhaltene Morin von gelblich-brauner Farbe und nicht ganz frei von mineralischen Bestandtheilen. Concentrirte und verdünnte Schwefelsäure bewirken zu leicht eine Zersetzung des Morins, um anstatt der Oxalsäure Anwendung finden zu können.

Eigenschaften des Morins. Das auf die angegebene Weise aus der Kalkverbindung abgeschiedene Morin erscheint im reinen Zustande als weisses krystallinisches Pulver, das an der Luft sehr bald einen Stich ins Gelbliche annimmt. Es löst sich fast nicht in kaltem, in geringer Menge in siedendem Wasser. 1. Th. Morin erfordert 4000 Th. Wasser von 20° und 1060 Th. von 100° zu seiner Lösung. Die Lösung ist fast farblos und setzt beim Erkalten den grössten Theil des Morins wieder ab. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Diese Lösungen sind im concentrirten Zustande dunkelgelb gefärbt. Die alkoholische Lösung trübt sich beim Mischen mit Wasser, und das Morin scheidet sich in voluminösen weissen Flocken ab. Der Geschmack des Morins ist wenig hervorstechend; er ist schwach bitterlich, aber nicht zusammenziehend. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Chevreul giebt an, dass die wässrige Lösung durch Leim gefällt werde. Ich fand diese Beobachtung nicht bestätigt. Thierische Membran mit einer wässrigen Morinlösung digerirt, färbt sich gelb, aus der darüberstehenden Flüssigkeit lässt sich aber das Morin durch neue Membran oder durch Leimlösung nicht entfernen.

Eine fast farblose Morinlösung wird an der Luft, nicht aber im Lichte gelb. Diese Färbung rührt her von einer Aufnahme von Ammoniak (einer Bildung von Morin-Ammoniak), nicht aber von einer Oxydation, da die gelbe Lösung auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure sogleich wieder farblos wird. Als ich eine farblose wässrige Morinlösung über Quecksilber mit reinem Sauerstoffgas zusammenbrachte,

---

*) Vergleiche Heldt, Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 10. und dies. Journ. XLIII, 186.

fand nicht die geringste Färbung der Lösung statt und das Volumen des Sauerstoffs hatte sich nach 24 Stunden nicht vermindert. Ammoniak wird hingegen rasch von Morin und dessen Lösung verschluckt. Eine ammoniakalische Lösung wird an der Luft braun und endlich schwarz. Säuren fällen alsdann kein Morin, sondern einen schwarzbraunen, humusartigen Körper (Melangallussäure?). Einen dem Haemateïn Erdmann's entsprechenden Körper habe ich aus dem Morin nicht darstellen können.

Eben so wie Dupasquier*) eine Abkochung von Blauholz zur Erkennung des doppelt kohlensauren Kalkes im Trinkwasser und Erdmann**) eine Lösung von Haematoxylin als das empfindlichste Reagens auf Ammoniak angewendet und empfohlen haben, eben so lässt sich eine weingeistige Morinlösung zu demselben Zwecke benutzen. Während destillirtes Wasser oder gypshaltiges Brunnenwasser, mit einem Tropfen der erwähnten Lösung versetzt, die Farbe nicht verändert, entsteht in einem Wasser, das kohlensaures Alkali enthält, sogleich eine intensiv gelbe Färbung. Die Empfindlichkeit des Morins gegen Alkalien ist so gross, dass ein mit einer alkalischen Morinlösung getränktes Papier, das vollkommen weiss aussieht, durch darauf geblasenen Tabakrauch, oder in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre sogleich gelb wird.

Das Verhalten des Morins in der Hitze fand ich ganz anders, als es von Chevreul in seiner *Chimie appliquée à la teinture* angegeben worden ist. Im Metallbade erhitzt, beginnt es bei 180° Wasser von sich zugeben. Bei 250° ist es noch ziemlich unverändert und verhält sich gegen Reagentien wie nicht erhitztes Morin. Bei 300° schwärzt es sich, es entwickelt sich eine grosse Menge Kohlensäure, es geht eine kleine Menge eines gelben Oeles über, das sich in der Vorlage zu krystallinischen Körnern verdichtet, die sich in Wasser *leicht* lösen und durch Eisenchlorid eben so wie das Morin granatroth gefärbt werden. Ausserdem bildet sich hierbei eine ziemliche Menge Spirol. Ich komme auf dieses Zersetzungsproduct des Morins später wieder zurück.

---

*) Dies. Journ. XLI, 94.
**) Dies. Journ. XXVI, 197.

Morin mit *concentrirter Schwefelsäure* übergossen, löst sich mit gelber Farbe auf und entwickelt den charakteristischen Geruch des Castoreums oder des Jaune indien, was auf Carbolsäure deutet. Aus dieser Lösung lässt sich das Morin durch Wasser scheinbar unverändert fällen.

Mit *concentrirter Salpetersäure* entsteht eine rothbraune Lösung, die im Wasserbade bis zum Entfernen der überschüssigen Salpetersäure verdampft, unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen, beim Erkalten grosse weiss-gelbliche Tafeln einer Nitrosäure absetzt, die auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt und dann rasch abbrennt. Das Kalisalz derselben detonirt heftig. Mit Baryt und schwefelsaurem Eisenoxydul behandelt, bildet sie eine farblose Lösung. Die Nitrosäure ist mithin die *Oxypikrinsäure* Erdmann's, da die Nitrophenissäure eine rothe Lösung (Haematinsalpetersäure) gegeben haben würde. Will und Böttger weisen übrigens schon die Entstehung der Oxypikrinsäure (Styphninsäure) beim Behandeln des Gelbholzextractes mit Salpetersäure nach.

Chlorwasserstoffsäure, *Oxalsäure*, *verdünnte Schwefelsäure*, *Phosphorsäure*, *Weinsäure* und *Essigsäure* lösen das Morin zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die durch Uebersättigen mit einem ätzenden oder kohlensauren Alkali je nach dem Concentrationsgrade gelb bis dunkelbraun gefärbt wird. Diese Eigenschaft der Säuren benutzen an manchen Orten die Färber*), indem sie vor dem Auskochen die Gelbholzspäne mit Essig benetzen, um die Farbe heller zu machen.

Alkalien, kohlensaure und ätzende lösen das Morin mit schön gelber Farbe auf, die eben genannten Säuren machen die Lösung zu einer farblosen.

Eisenchlorid erzeugt mit einer wässrigen Morinlösung eine granatrothe Färbung, die schon von Chevreul beobachtet worden ist. Durch dieses Reagens kann man das Morin auf seine Reinheit prüfen. Die geringste Menge beigemengter Moringerbsäure giebt sich durch eine schwarzgrüne Färbung zu erkennen.

Schwefelsaures Eisenoxydul giebt einen olivengrünen Niederschlag.

Schwefelsaures und *essigsaures Kupferoxyd* werden durch

*) Vergleiche Leuchs, Farben- und Färbekunde, I, 306.

Morin unter Zusatz von Kali beim Sieden unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt.

Salpetersaures Silberoxyd **wird besonders bei Zusatz einiger Tropfen von Ammoniak sogleich reducirt**

Zinnchlorür **giebt einen citronengelben,** ***Alaun*** **unter Zusatz von Ammoniak einen hellgelben Niederschlag.**

Analyse des Morins.

Das zur Analyse angewendete Morin war vollkommen rein, weisslichgelb und krystallinisch. Durch Trocknen bis zu 120° verlor es nichts von seinem Gewichte.

I. 0,301 Grm. geben im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd verbrannt:

0,609 Grm. Kohlensäure = 0,166 Grm. Kohlenstoff.
0,109 Grm. Wasser = 0,0121 Grm. Wasserstoff.

II. 0,212 Grm. geben beim Verbrennen im Sauerstoffstrome:

0,429 Grm. Kohlensäure = 0,117 Grm. Kohlenstoff.
0,082 Grm. Wasser = 0,0091 Grm. Wasserstoff.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	55,19	55,14
Wasserstoff	4,29	4,02
Sauerstoff	—	— *)

Die Formel



$$C_{18}H_8O_{10}$$

erfordert

18 C	108	55,102
8 H	8	4,081
10 O	80	40,817
	196	100,000

Warum ich die Formel $C_{18}H_8O_{10}$ und nicht den einfachen Ausdruck $C_9H_4O_5$ annehme, wird aus der Zusammensetzung der Moringerbsäure hervorgehen.

---

*) Herr Stud. Casimir Streibel aus Lublin analysirte ein aus der weingeistigen Lösung durch Wasser niedergeschlagenes und aus Alkohol krystallisirtes Morin. Er erhielt dabei folgende Resultate:

1) 0,210 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben:

0,432 Grm. CO_2 = 0,118 Grm. oder 56,19 p. C. Kohlenstoff.
0,086 Grm. HO = 0,009 Grm. oder 4,26 p. C. Wasserstoff.

2) 0,396 Grm. derselben Substanz gaben:

0,816 Grm. CO_2 = 0,222 Grm. oder 56,06 p. C. Kohlenstoff.
0,150 Grm. HO = 0,0166 Grm. oder 4,19 p. C. Wasserstoff.

Um das Atomgewicht des Morins zu bestimmen, wandte ich das Bleisalz an und fällte zu dessen Darstellung eine alkoholische Morinlösung durch eine ebenfalls alkoholische Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd. Der entstandene gelbe Niederschlag bildete nach dem Trocknen im Luftbade eine schwarzbraune Masse, die nach dem Zerreiben als braungelbes Pulver erschien. Trotzdem, dass ich mit einem reinen Präparate arbeitete, erhielt ich bei der Analyse des Bleisalzes keine übereinstimmenden Resultate, der Bleigehalt variirte von 44,1 bis zu 45,6 und 47,2 p. C.; das Aequivalent der Säure von 140 bis zu 132 und 124.

Mit den Alkalien gab das Morin keine constanten Verbindungen. Mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt gekocht, erhielt ich aus dem Morin durch Abdampfen der Barytlösung ein röthlichbraunes Pulver von *Morin-Baryt,* das bei der Analyse folgende Resultate gab:

1) 1,249 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,436 Grm. BaO, SO_3 = 0,285 Grm. oder 22,8 p. C. Baryt.

2) 0,713 Grm. eines anderen Präparates (von Herrn Stud. C. Fischer analysirt) gaben 0,237 Grm. BaO, SO_3 = 21,8 p. C. Baryt.

3) 1,688 Grm. desselben Präparates (von Herrn Stud. Heimberger analysirt) gaben 0,563 Grm. BaO, SO_3 = 21,9 p. C. Baryt.

Die Formel

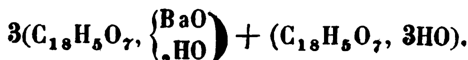
72	C	432
32	H	32
40	O	320
3	BaO	223,8
		1007,8

würde 22,2 p. C. Baryt erfordern.

Nehmen wir die Sättigungscapacität des Morins gleich der der Moringerbsäure an, so ist die rationelle Formel des *Morin-Barytes:*

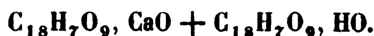
$$3(C_{18}H_7O_9, BaO) + (C_{18}H_7O_9, HO)$$

oder als dreibasische Substanz:



$$3\left(C_{18}H_5O_7, \begin{Bmatrix} BaO \\ {}_2HO \end{Bmatrix}\right) + (C_{18}H_5O_7, 3HO).$$

Der in dem Gelbholzdecoct enthaltene *Morin-Kalk* hat im krystallisirten Zustande die Formel:



$$C_{18}H_7O_9, CaO + C_{18}H_7O_9, HO.$$

Bei 100° verliert diese Verbindung zwei Aequivalente Wasser und es bleibt die Verbindung



$$2C_{18}H_5O_7,\ HO + CaO,\ HO$$

zurück, welche Formel 7,12 p. C. Kalk erfordert.

Die Moringerbsäure (Acidum moritannicum).

Mit diesem Namen bezeichne ich, wie schon erwähnt, die eigenthümliche Gerbsäure, welche sich neben dem Morin im Gelbholz findet und in der Flüssigkeit, aus welcher sich der Morinkalk abgeschieden hat, enthalten ist. Aus dieser Säure besteht auch zum grössten Theile die *Ablagerung in der Mitte der Blöcke des Färbermaulbeerbaums.* Um diese Ablagerung in grösserer Menge zu erhalten, lässt man die Blöcke der Länge nach spalten und die abgelagerte Substanz vermittelst eines Meisels herausarbeiten. Da der Körper auf diese Weise leicht zu erhalten ist, so habe ich denselben nicht durch Abdampfen der Gelbholzabkochung darzustellen gesucht. Die erwähnte Ablagerung erscheint in schmutzig gelben, an manchen Stellen fleischrothen Stücken, die im Bruche rothbraun und blätterig krystallinisch sind; sie sind oft bis zu einem halben Zoll dick. Sie lösen sich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser fast vollständig auf. Aus der siedenden wässerigen Lösung scheidet sich beim Erkalten ein grosser Theil der Moringerbsäure wieder ab. Wenn man ein Stück der rohen Substanz, so wie dieselbe aus dem Holze erhalten worden ist, auf dem Platinblech erhitzt, so schmilzt sie unter Schwärzung zu einer Flüssigkeit, die sich in eine ausserordentlich voluminöse, schwer zu verbrennende Kohle verwandelt, welche nach dem Verbrennen nur geringe Mengen von Asche (0,6 p. C.) hinterlässt.

Die rohe Moringerbsäure wird auf folgende Weise gereinigt. Man krystallisirt sie zuerst mehreremal aus Wasser um. Um eine anhängende, röthliche, harzähnliche Substanz abzuscheiden, wird die Säure sodann in einer grösseren Menge siedenden Wassers, das mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden ist, gelöst und die trübe werdende Lösung öfter filtrirt. Wenn die Lösung sich nicht mehr trübt, überlässt man dieselbe sich selbst. Die Moringerbsäure scheidet sich nach längerem Stehen der Flüssigkeit als hellgelbes krystallinisches Pulver ab,

das, unter dem Mikroskop, aus durchsichtigen, schwach gelb gefärbten Prismen bestehend, erscheint.

Der Geschmack der Moringerbsäure ist süsslich zusammenziehend und dem der inneren Rinde der Wallnüsse nicht unähnlich. Diese Säure löst sich wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem. Diese Lösungen sind gelb gefärbt und reagiren deutlich sauer. 1 Th. Säure löst sich in 6,4 Th. Wasser bei 20° und in 2,14 Th. bei 100°. Sie ist ferner leicht löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether. Die concentrirte ätherische Lösung ist im durchfallenden Lichte gelbbraun, im auffallenden grünlich. Die Moringerbsäure ist nicht löslich in Terpentinöl, Steinöl und fetten Oelen. Aus der wässerigen, alkoholischen und ätherischen Lösung scheidet sie sich in der Kälte bei freiwilligem Verdunsten zum grossen Theile wieder krystallinisch ab.

Das *Verhalten der Moringerbsäure gegen die Reagentien* zeigt einige sehr bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten, wodurch sich diese Säure von allen bis jetzt bekannten Gerbsäuren unterscheidet.

Die *Säuren*, ausgenommen die oxydirenden, wie die Salpetersäure, Chromsäure u. a. m., sind nur von geringer Wirkung auf die Moringerbsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit gelber Farbe; aus dieser Lösung wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser, so dass die Flüssigkeit sich nicht erhitzt, die Moringerbsäure mit allen ihren Eigenschaften unverändert wieder abgeschieden. Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit braun und entwickelt schweflige Säure und einen ausserordentlich starken Geruch nach Carbolsäure (Phenyloxydhydrat). Lässt man die kalt bereitete Lösung einige Tage stehen, so scheidet sich daraus ein ziegelrother krystallinischer Körper aus, der durch die geringste Menge Ammoniak, schon durch darauf geblasenen Tabakrauch eine prächtig purpurrothe Farbe annimmt, die der des Murexids an Schönheit kaum nachsteht. Ich werde auf diesen interessanten Körper und auf seine Beziehung zur Moringerbsäure zurückkommen.

Mit *verdünnter Chlorwasserstoffsäure* gekocht, löst sich die Moringerbsäure mit rother Farbe auf, aus der Lösung scheidet sich nach einigen Tagen derselbe ziegelrothe Körper aus, der sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure bildet. Durch

concentrirte Chlorwasserstoffsäure tritt nach längere Zeit fortgesetztem Sieden eine gänzliche Zersetzung der Gerbsäure unter Abscheidung eines humusartigen Körpers ein. Ich erwähne, dass bei allen diesen Zersetzungen der Moringerbsäure ein starker Geruch nach Carbolsäure zu bemerken ist.

Mit verdünnter *Salpet rsäure* gekocht, bildet sich ein braunes, in siedendem Alkohol leicht lösliches Harz. In der vom Harz abgeschiedenen Lösung ist Oxalsäure enthalten. Ein ähnlicher harzähnlicher Körper bildet sich, wenn man die Moringerbsäure in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure einträgt.

Chromsäure veranlasst unter Entwickelung des mehrfach erwähnten Geruches eine gänzliche Zersetzung der Säure.

Chlor in die wässerige Lösung der Moringerbsäure geleitet, giebt braune, harzähnliche Producte.

Durch eine *Hausenblaselösung*, sowie durch erweichte *thierische Blase* wird die Moringerbsäure aus ihrer Lösung vollständig gefällt. Die von dem gelbbraunen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Eisensalzen nur noch eine schwache grünliche Färbung, aber keinen Niederschlag.

Die Moringerbsäure wird aus ihrer wässerigen Lösung durch *Brechweinstein* zum Theil gefällt. Der aus morinsaurem Antimonoxyd bestehende Niederschlag ist gelbbraun. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist gelblich. Eisensalze bewirken in derselben eine grüne Färbung. Diese Flüssigkeit enthält eine Verbindung der Moringerbsäure mit saurem weinsaurem Kali.

Mit *salpetersaurem Silberoxyd* entsteht kein Niederschlag; auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak tritt beim Kochen sogleich Reduction des Silberoxyds ein; *kohlensaures Silberoxyd* wird schon in der Kälte reducirt.

Schwefelsaures Eisenoxyduloxyd erzeugt einen *grünschwarzen* Niederschlag, der sich in Essigsäure mit gelbbrauner Farbe löst.

Mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* bildet sich ein gelbbrauner Niederschlag; mit *essigsaurem* Kupferoxyd erhitzt, scheidet sich nach einiger Zeit Kupferoxydulhydrat ab.

Mit *neutralem essigsaurem Bleioxyd* entsteht ein gelber Niederschlag von der Farbe des chromsauren Bleioxydes, der sich in siedendem Wasser löst und aus der Lösung beim Er-

kalten in citronengelben, deutlichen Krystallen ausgeschieden wird.

Goldchlorid wird schon in der Kälte reducirt.

Platinchlorid giebt nach einiger Zeit einen gelben, flockigen Niederschlag.

Quecksilberchlorid erzeugt keinen Niederschlag. Auf Zusatz von Kali findet beim Erhitzen sogleich Abscheidung von Quecksilberoxydul statt.

Zinnchlorür giebt einen röthlichgelben Niederschlag.

Alaun giebt für sich keinen Niederschlag; auf Zusatz von kohlensaurem Kali entsteht ein citrongelbgefärbter Lack.

Zweifach-chromsaures Kali giebt beim Erhitzen einen voluminösen, rothbraunen Niederschlag; *neutrales chromsaures Kali* eine rothbraune Lösung.

Salzsaures Chinin fällt die Moringerbsäure aus der wässerigen Lösung. Der Niederschlag ist hellgelb. Das Filtrat ist farblos und wird weder durch Eisensalze noch durch Kali gefällt.

Aetzende und *kohlensaure* Alkalien lösen die Moringerbsäure mit dunkelgelber Farbe auf; die Lösung nimmt an der Luft bald eine braune und endlich eine braunschwarze Färbung an. Mit kohlensauren Alkalien und Erden in der Kälte zusammengebracht, treibt die Moringerbsäure die Kohlensäure nicht aus, wohl ist dies aber in der Siedehitze der Fall.

Mit *Ferrocyankalium* gekocht, findet Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure statt, während sich in der Flüssigkeit ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag bildet. Mit *Ferridcyankalium* gekocht entwickelt sich ebenfalls Cyanwasserstoffsäure in grosser Menge; nach längerem Kochen bildet sich ein Niederschlag von Eisencyanür-cyanid.

Cyankalium wird in der Siedehitze ebenfalls zersetzt.

Die wässerige Lösung der Moringerbsäure wird durch *Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure* und *Arsensäure* nicht gefällt. Sie verhält sich also umgekehrt wie die Eichengerbsäure.

Moringerbsäure mit *Borsäure* in der Siedehitze im Wasser gelöst, giebt beim Erkalten eine aus gelben, ausserordentlich feinen Blättchen bestehende gallertartige Masse; sie verhält sich also in dieser Beziehung ähnlich der Eichengerbsäure.*)

*) Vergl. Löwig's Chem. d. organischen Verbindungen, I, 703.

Verhalten der Moringerbsäure in der Hitze. Die bei 100° getrocknete Säure im Metallbade erhitzt, schmilzt bei 200°, giebt bei 250° stark sauer reagirendes Wasser aus und verwandelt sich in eine flüssige, braunschwarze Substanz. Ueber 270° findet völlige Zersetzung statt. Es entwickelt sich hierbei eine bedeutende Menge Kohlensäure. Wenn man Moringerbsäure in einer Retorte bis gegen 300° erhitzt, so entwickelt sich ebenfalls Kohlensäure und es geht eine bräunlich gefärbte ölartige Flüssigkeit über, aus der sich nach einiger Zeit farblose, prismatische Krystalle absetzen. Die Krystalle lassen sich von der anhängenden ölartigen Flüssigkeit durch Pressen zwischen Fliesspapier trennen. Die bei der trockenen Destillation der Moringerbsäure erhaltene Flüssigkeit löst sich in Wasser, Alhohol und zum Theil in Aether. Sie wird durch Eisenoxydsalze dunkelgrün gefärbt. Die erhaltenen Krystalle sind eine neue Säure, die ich ihrer, mit der Pyrogallussäure analogen Entstehung wegen, *Brenzmoringerbsäure* nenne. Ausserdem bildet sich eine grosse Menge eines nicht krystallisirbaren Oeles, das sich in Wasser löst und alle Eigenschaften des Phenyloxydhydrates (Spirols, Carbolsäure) hat. Ein mit Chlorwasserstoff befeuchteter Span von harzigem Holze färbte sich durch diese Flüssigkeit sogleich prächtig purpurroth. Runge giebt zwar an, dass die Färbung durch Phenyloxydhydrat eine blaue sein müsse und nimmt an, dass sich durch die purpurrothe Färbung das Pyrrhol (Picolin von Anderson) vom Phenyloxydhydrat unterscheiden lasse; da ich aber mit reiner Moringerbsäure operirte, so war an eine Bildung des stickstoffhaltigen Pyrrhols nicht zu denken. Es ist vielmehr anzunehmen, dass die von Runge für das Phenyloxydhydrat und für das Pyrrhol angegebenen Reactionen nicht charakteristisch sind. Nichts destoweniger wird in diesem Falle durch die entstehende purpurrothe Färbung die Gegenwart des Phenyloxydhydrates angedeutet, da das ähnliche Kreosot unter denselben Bedingungen, wenn es vollkommen frei von Carbolsäure ist, keine Färbung bewirkt. In Bezug auf die von Runge angegebene Reaction muss ich übrigens bemerken, dass sie nicht nur bei Anwendung von Tannen-, Fichten- und Kiefernholz, sondern auch mit einem jeden anderen weichen und halbharten Holze, ausserdem nicht nur durch Salzsäure, sondern auch durch verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Arsensäure, Phos-

phorsäure, nicht aber durch organische Säuren eintritt. Ich komme auf die Brenzmoringerbsäure in der zweiten Abtheilung zurück.

Unterschied der Moringerbsäure von der Eichengerbsäure und anderen Gerbsäuren. Dass die Moringerbsäure zu der grossen Classe der Gerbsäuren gehört, geht aus ihrem Verhalten gegen thierische Haut, gegen Eisensalze und aus ihrem zusammenziehenden Geschmack hervor. Lässt man die alte herkömmliche Eintheilung der Gerbsäuren je nach ihrem Verhalten zu Eisenoxydsalzen gelten, so gehört die Moringerbsäure zu den *eisengrünenden Gerbsäuren*, obgleich dieser Unterschied keineswegs ein durchgreifender ist, da z. B. ein mit Essig oder Weinsäure versetzter Galläpfelaufguss Eisenoxydsalze ebenfalls grün fällt, umgekehrt aber die sogenannten eisengrünenden Gerbsäuren der Chinarinde und des Catechus Eisenoxydsalze blau fällen, wenn sie eine kleine Menge eines freien Alkalis enthalten. So wird auch eine Verbindung der eisengrünenden Moringerbsäure mit Bleioxyd auf Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd blau.

Von den Säuren des Catechus, des Kinos, der Galläpfel und der von Rochleder beschriebenen Kaffeegerbsäure unterscheidet sich die Moringerbsäure hauptsächlich durch folgende Merkmale. *Sie ist die einzige bis jetzt bekannte krystallisirbare Gerbsäure. Sie ist ein gelber Farbstoff. Ihr Bleisalz ist in Wasser löslich.* Von der Eichengerbsäure unterscheidet sie sich besonders dadurch, dass sie aus ihrer wässerigen Lösung durch Säuren nicht gefällt wird, und von den Gerbsäuren des Kinos, des Kaffee's und des Catechus durch ihr Verhalten gegen Brechweinstein.

Analyse der Moringerbsäure.

Das zur Analyse dienende Material war mehrmals aus Wasser umkrystallisirt worden, und hinterliess nach dem Verbrennen keine Spur von Asche.

I. 0,342 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,697 Grm. Kohlensäure = 0,190 Grm. Kohlenstoff.
0,140 Grm. Wasser = 0,0155 Grm. Wasserstoff.

II. 0,229 Grm. Substanz gaben:
0,462 Grm. Kohlensäure = 0,1263 Grm. Kohlenstoff.
0,095 Grm. Wasser = 0,0105 Grm. Wasserstoff.

III. 0,511 Grm. Substanz gaben:
1,035 Grm. Kohlensäure = 0,282 Grm. Kohlenstoff.
0,208 Grm. Wasser = 0,023 Grm. Wasserstoff.

IV. 0,253 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung in dem Erdmann'schen Verbrennungsapparat:
0,508 Grm. Kohlensäure = 0,139 Grm. Kohlenstoff.
0,097 Grm. Wasser = 0,0108 Grm. Wasserstoff.

V. 0,310 Grm. Substanz, auf dieselbe Weise verbrannt, gaben:
0,626 Grm. Kohlensäure = 0,1707 Grm. Kohlenstoff.
0,0117 Grm. Wasser = 0,0013 Grm. Wasserstoff.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	55,55	55,16	55,18	54,94	55,00
Wasserstoff	4,53	4,58	4,50	4,26	4,19
Sauerstoff	—	—	—	—	—

Die Formel



$$C_{18}H_8O_{10}$$

erfordert

18 Aeq. Kohlenstoff	108	55,102
8 Aeq. Wasserstoff	8	4,081
10 Aeq. Sauerstoff	80	40,817
	196	100,000

Zur Bestimmung des *Atomgewichtes* wendete ich die Verbindung der Moringerbsäure mit Bleioxyd und mit Kalk an, ohne dass ich aus den erhaltenen Resultaten mit Bestimmtheit das Aequivalent der Säure hätte ausfindig machen können. Wie aus der Analyse des unten beschriebenen Bleisalzes hervorgeht, war das Atomgewicht der Säure in demselben bei den verschiedensten Präparaten stets 140. Die bei der Analyse des Kalksalzes erhaltenen Zahlen sind aber mit diesem nicht in Einklang zu bringen. Durch die Elementaranalyse erhält man als einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung der Säure die Formel



$$C_9H_4O_5.$$

Dieselbe ist aber wegen der Analogie der Moringerbsäure mit der gewöhnlichen Gerbsäure und der Catechugerbsäure zu verdoppeln. Es gelang mir nicht, auf gewöhnlichem Wege vermittelst Bleioxydhydrat und Wasser den Wassergehalt der Morin-

gerbsäure zu bestimmen, da das Bleioxyd eine zersetzende Wirkung auf die Moringerbsäure ausübt.

Nehmen wir vorläufig die Formel der gewöhnlichen Gerbsäure als richtig an, so ist durch die Entdeckung der Moringerbsäure eine Lücke in der Reihe der Gerbsäuren ausgefüllt worden. Eichengerbsäure, Moringerbsäure und Catechugerbsäure sind verschiedene Oxydationsstufen des Radicals $C_{18}H_8$, denn:


$C_{18}H_8 + 12O$ Eichengerbsäure


$C_{18}H_8 + 10O$ Moringerbsäure


$C_{18}H_8 + 8O$ Catechugerbsäure.

Nach Wetherill*) ist die Gerbsäure der Galläpfel mit der bei 100° getrockneten Gallussäure isomer. Nimmt man für die letztere die Formel $C_7H_3O_5$ an, so wird die Zusammensetzung der Gerbsäure ausgedrückt durch $C_{14}H_6O_{10}$. Lässt man die bekannten Reagentien, unter deren Mitwirkung die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure vor sich geht, auf Gerbsäure einwirken, so bildet sich krystallisirte Gallussäure unter Aufnahme von einem Aequivalent Wasser. Nach Mulder**) ist die Formel der Gerbsäure $C_{28}H_9O_{17}$, HO. Diese Säure ist also auch nach diesem Chemiker mit der Gallussäure isomer. Die Anschauungsweise von Wetherill und Mulder findet darin eine mächtige Stütze, dass Morin und Moringerbsäure, die sich zu einander verhalten wie Gallussäure zu Gerbsäure, wie Catechusäure zu Catechugerbsäure, ebenfalls isomer sind. Vergleicht man meine Resultate bei der Analyse des Morins und der Moringerbsäure, ferner die Zahlen, die Berzelius bei der Analyse der Catechugerbsäure, und Zwenger bei der Analyse der Catechusäure erhielt*), so findet man, dass die Resultate so sehr übereinstimmen, als es überhaupt bei Substanzen möglich ist, für deren absolute Reinheit man keine hinlängliche Garantie

*) Dies. Journ. XLII, 249.

**) Dies. Journ. XLVIII, 90.

***) Berzelius erhielt bei der Analyse der Catechugerbsäure $C_{18}H_8O_8$, und Zwenger bei der Analyse der Catechusäure folgende Zahlen:

	Catechugerbsäure.	Catechusäure.
Kohlenstoff	60,00	59,871
Wasserstoff	4,44	4,886
Sauerstoff	35,56	35,244
	100,00	100,00

hat. Die Annahme des Isomerismus bei diesen Körpern erscheint demnach gerechtfertigt. Nimmt man die Formel Wetherill's und Mulder's für die Gerbsäure als *eine* allgemeine an, so lassen sich alle bis jetzt analysirten Gerbsäuren und die meisten ihrer Derivate in *eine* Reihe mit 14 oder mit 28 Aequivalenten Kohlenstoff bringen, während man jetzt zwei Reihen mit 18 Aequivalenten Kohlenstoff (Eichengerbsäure, Moringerbsäure, Catechugerbsäure) und mit 14 (Kaffeegerbsäure) annehmen muss. Sucht man die Moringerbsäure der Reihe mit 14 oder 28 Aequivalenten Kohlenstoff einzuverleiben, so steht das Morin zu der Moringerbsäure in derselben atomistischen Beziehung, wie die Gallussäure zu der gewöhnlichen Gerbsäure. Die Moringerbsäure und das Morin würden dann folgende Formeln erhalten:



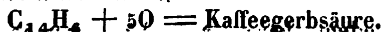
$$C_{14}H_6O_8 \text{ oder } C_{28}H_{12}O_{16}.$$

Diese Formeln erfordern:

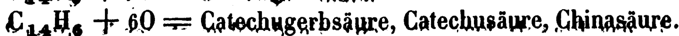
Kohlenstoff	54,54
Wasserstoff	3,89
Sauerstoff	41,57
	100,00

Die Moringerbsäure ist nach dieser Formel isomer oder polymer mit der *Boheasäure* von Rochleder*). Ein Zusammenhang der Moringerbsäure, aber noch mehr des Morins mit dem *Morindin* $C_{28}H_{16}O_{16}$**), und dem *Gentianin* $C_{14}H_5O_5$***) ist nicht zu verkennen. Möglich, dass diese Körper Gallussäuren isomerer bis jetzt noch unbekannter Gerbsäuren sind.

Lässt man die Isomerie der Gerbsäuren mit den entsprechenden Gallussäuren gelten, so hat man, wenn man die *Kaffeegerbsäure* Rochleders ($C_{14}H_8O_7 = C_{14}H_6O_5 + 2HO$) als Ausgangspunkt nimmt, folgende Reihe von Körpern, die sich als verschiedene Oxydationsstufen des gemeinsamen Radicals $C_{14}H_6$ betrachten lassen:



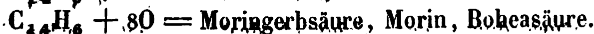
$C_{14}H_6 + 5O$ = Kaffeegerbsäure.



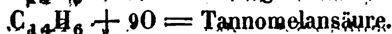
$C_{14}H_6 + 6O$ = Catechugerbsäure, Catechusäure, Chinasäure.



$C_{14}H_6 + 7O$ = Viridinsäure.



$C_{14}H_6 + 8O$ = Moringerbsäure, Morin, Boheasäure.



$C_{14}H_6 + 9O$ = Tannomelansäure.



$C_{14}H_6 + 10O$ = Gerbsäure, Gallussäure.

---

*) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 202.
**) Anderson, d. Journ. XLVII, 431.
***) Baumert, d. Journ. XLII, 458.

In der gegenwärtigen Abhandlung behalte ich den Ausdruck:



$$C_{18}H_8O_{10}$$

für die Zusammensetzung des Morins und der Moringerbsäure bei. In der zweiten Abtheilung, die von den Zersetzungsproducten und der Constitution dieser beiden Körper handelt, werde ich auf die Formeln der Gerbsäuren im Allgemeinen ausführlicher zurückkommen.

Salze der Moringerbsäure.

Das Verhalten der Moringerbsäure gegen Basen ist schon im Allgemeinen bei dem Verhalten der verschiedenen Reagentien gegen diese Säure angegeben worden. Von den Salzen habe ich das neutrale und das basische Bleisalz, das Kalksalz, das Eisenoxydsalz und die Chininverbindung dargestellt und analysirt. Es ist mir nicht gelungen, Salze der Alkalien mit constanter Zusammensetzung zu erhalten, ebensowenig gab mir die Barytverbindung übereinstimmende Resultate:

Moringerbsaures Bleioxyd, neutrales. Wie schon angeführt, bewirkt neutrales essigsaures Bleioxyd in einer wässrigen Lösung von reiner Moringerbsäure einen gelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst, und sich aus der Lösung zum Theil beim Erkalten als citronengelbes krystallinisches Pulver ausscheidet. Aus der von diesem Pulver abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich nach längerem Stehen nicht krystallinische, sehr voluminöse, gelbe Flocken von veränderlicher Zusammensetzung aus. Wenn man die Lösung des Bleisalzes längere Zeit sieden lässt, so kommt es bisweilen vor, dass sich aus dem Filtrat keine Krystalle, sondern nur diese Flocken abscheiden. Kocht man Bleioxydhydrat mit einer Lösung der Moringerbsäure, und filtrirt die Flüssigkeit siedend heiss, so erhält man ebenfalls das Bleisalz krystallinisch; die darüber stehende Flüssigkeit ist aber braun gefärbt, so dass wahrscheinlich ein Theil der Moringerbsäure durch das Bleioxydhydrat zersetzt worden ist. Dieses Bleisalz hat das Eigenthümliche, dass es durch Salpetersäure, selbst durch verdünnte, dunkelbraun gefärbt wird. Aus dem Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff die Moringerbsäure anscheinend unverändert wieder abgeschieden. Ich habe diese abgeschiedene Säure nicht untersucht.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Bleisalzes gab folgende Resultate:

1) 0,631 Grm. Substanz gaben:

0,740 Grm. Kohlensäure = 0,202 Grm. od. 32,01 p. C. Kohlenstoff.
0,120 Grm. Wasser = 0,0133 Grm. oder 2,17 p. C. Wasserstoff.

2) 0,609 Grm. Substanz gaben:

$$\left.\begin{array}{l}0{,}266 \text{ Grm. PbO} + \text{Pb}\\ 0{,}066 \text{ Grm. Pb}\end{array}\right\} = 0{,}271 \text{ Grm. oder } 44{,}49 \text{ p. C. Bleioxyd.}$$

3) 2,102 Grm. Substanz gaben:

$$\left.\begin{array}{l}0{,}894 \text{ Grm. PbO} + \text{Pb}\\ 0{,}460 \text{ Grm. Pb}\end{array}\right\} = 0{,}929 \text{ Grm. oder } 44{,}19 \text{ p. C. Bleioxyd.}$$

4) 1,312 Grm. Substanz gaben:

$$\left.\begin{array}{l}0{,}558 \text{ Grm. PbO} + \text{Pb}\\ 0{,}310 \text{ Grm. Pb}\end{array}\right\} = 0{,}581 \text{ Grm. oder } 44{,}28 \text{ p. C. Bleioxyd.}$$

Sehen wir von der Bestimmung des Bleioxydes von No. 2 ab, die mit einem Bleisalze, aus nicht völlig reiner Moringerbsäure dargestellt, ausgeführt worden war, so beträgt der Bleioxydgehalt im Mittel 44,23 p. C.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	32,01
Wasserstoff	2,17
Sauerstoff	21,65
Bleioxyd	44,27
	100,00

Die Formel

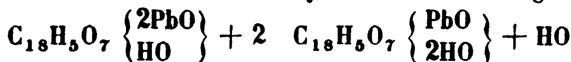


$$3C_{18}H_7O_9 + 4PbO$$

erfordert:

54 C	=	324	32,17
21 H	=	21	2,08
27 O	=	216	21,45
4 PbO	=	446	44,30
		1007	100,00

Nehmen wir an, dass die Moringerbsäure ebenso wie die Eichengerbsäure eine dreibasische Säure $C_{18}H_5O_7$, 3HO sei, so ist die rationelle Formel des analysirten Bleisalzes folgende:



$$C_{18}H_5O_7 \left\{\begin{array}{l}2PbO\\ HO\end{array}\right\} + 2 \quad C_{18}H_5O_7 \left\{\begin{array}{l}PbO\\ 2HO\end{array}\right\} + HO$$

Das *basische Bleisalz* wurde durch Fällen einer siedenden Lösung von Moringerbsäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd und Auswaschen des Niederschlags dargestellt. Diese Verbindung erscheint nach dem Trocknen als chromgelbähnliches, im Wasser fast unlösliches, nicht krystallinisches Pulver.

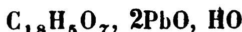
1) 2,865 Grm. basisches Salz gaben:

$$\left.\begin{array}{l}1{,}640 \text{ Grm. PbO} + \text{Pb} \\ 0{,}400 \text{ Grm. Pb}\end{array}\right\} = 1{,}670 \text{ Grm. oder } 57{,}5 \text{ p. C. Bleioxyd.}$$

2) 0,995 Grm. eines anderen Präparates gaben:

$$\left.\begin{array}{l}0{,}563 \text{ Grm. PbO} + \text{Pb} \\ 0{,}061 \text{ Grm. Pb}\end{array}\right\} = 0{,}567 \text{ Grm. oder } 56{,}9 \text{ p. C. Bleioxyd.}$$

Die Formel



$$C_{18}H_5O_7, 2PbO, HO$$

würde verlangen 55,5 p. C.; die weniger wahrscheinliche Formel $C_{18}H_5O_7$, 2PbO hingegen 56,9 p. C. Bleioxyd.

Moringerbsaurer Kalk. Diese Verbindung wird dargestellt, indem man eine wässrige Lösung von Moringerbsäure mit reinem kohlensaurem Kalk sieden lässt, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, und die Flüssigkeit siedend heiss filtrirt. Es scheiden sich nach mehreren Stunden gelbbraune Flocken ab, die abfiltrirt und in Alkohol gelöst werden. Die filtrirte Lösung wird in die acht- bis zehnfache Menge destillirten Wassers gegossen, wodurch sich der moringerbsaure Kalk in mikroskopischen gelben Krystallen abscheidet, die, auf einem Filter gesammelt, zwischen Fliesspapier ausgepresst und bei 100° getrocknet werden.

1) 0,493 Grm. dieser Substanz gaben:

0,092 Grm. CaO, SO_3 = 0,038 Grm. oder 7,708 p. C. Kalk.

2) 0,281 Grm. der nochmals umkrystallisirten Verbindung gaben:

0,049 Grm. CaO, SO_3 = 0,0202 Grm. oder 7,18 p. C. Kalk.

Die Formel



$$2C_{18}H_8O_7 + CaO, HO + 2HO$$

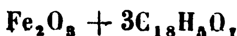
erfordert 7,12 p. C. Kalk.

Diese Verbindung ist der entsprechenden, in dem Gelbholz vorkommenden Morinkalkverbindung so ähnlich, dass beide durch das Aussehen, die Analyse, ihr Verhalten zu Säuren, Alkalien und Lösungsmitteln im Allgemeinen, und durch ihr Verhalten auf dem Platinblech, durchaus nicht unterschieden werden können. Eisenchlorid giebt uns aber ein Mittel, diese Körper zu unterscheiden. Morinkalk wird in seiner wässrigen Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt, moringerbsaurer Kalk hingegen schwarzgrün gefällt.

Moringerbsaures Eisenoxyd. Beim Vermischen von Eisenchlorid mit nicht überschüssiger Moringerbsäure ensteht ein schwarzgrüner Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen eine graugrüne Masse darstellt.

1,543 Grm. dieser bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,180 Grm. Fe_2O_3, entsprechend 13,2 p. C. Eisenoxyd.

Die Formel



$$Fe_2O_3 + 3C_{18}H_5O_7$$

würde erfordern 13,8 p. C. Eisenoxyd. Da hierbei ein Theil des Eisenoxydes zu Oxydul reducirt sein konnte, so ist dieser Formel kein Werth beizulegen.

Moringerbsaures Chinin. Diese Verbindung wurde durch Fällen einer Lösung von moringerbsaurem Kalk mittelst einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Chinin dargestellt. Die bei 100° getrocknete Substanz ist nicht krystallinisch, von gelber Farbe, etwas in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

I. 0,347 Grm. dieser Verbindung gaben:

0,810 Grm. CO_2 = 0,220 Grm. oder 63,40 p. C. Kohlenstoff.

0,173 Grm. HO = 0,0192 Grm. oder 5,47 p. C. Wasserstoff.

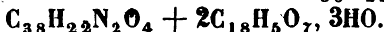
II. 0,372 Grm. derselben Substanz gaben mit Natron-Kalk verbrannt:

0,232 Grm. $PtCl_2 + NH_4Cl$ = 0,0145 Grm. od. 3,89 p. C. Stickstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	63,40
Wasserstoff	5,47
Stickstoff	3,89
Sauerstoff	27,24

Diese Verbindung besteht mit Zugrundelegung der Formel Laurent's*) für das wasserfreie Chinin $C_{38}H_{22}N_2O_4$ aus:

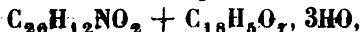


$$C_{38}H_{22}N_2O_4 + 2C_{18}H_5O_7, 3HO.$$

Diese Formel erfordert:

74 C	444	63,25
38 H	38	5,41
2 N	28	3,98
24 O	192	27,36
	702	100,00

Nimmt man die ältere Formel des Chinins $C_{20}H_{12}NO_2$ auf so erhält man für die Verbindung:



$$C_{20}H_{12}NO_2 + C_{18}H_5O_7, 3HO,$$

welche 63,7 p. C. Kohlenstoff und 5,59 p. C. Wasserstoff erfordert.

---

*) Dies. Journ. XL, 400.

Einige Bemerkungen in Bezug auf das ausgezogene Gelbholz und über die Gelbholzfärberei im Allgemeinen.

Das durch wiederholtes Auskochen mit Wasser erschöpfte Gelbholz ertheilt einer verdünnten Kalilösung eine dunkelrothgelbe Farbe; aus dieser Lösung wird durch Säuren unreine braungefärbte Pektinsäure gefällt. Die darüber stehende Flüssigkeit ist von gelber Farbe und enthält noch ansehnliche Mengen der färbenden Substanzen. Es scheint, als ob aus dem Gelbholz, ebenso wie aus dem Krapp, nur ein Theil der Farbstoffe durch Wasser ausgezogen werden könne. Schon Gülich*) giebt in seinem Farb- und Bleichbuch an, dass nach dem vollständigen Auskochen noch Farbetheile in dem Gelbholz zurückblieben, die harzartiger Natur seien und sich durch Alkohol und Alkalien ausziehen lassen. Versuche, das erschöpfte Gelbholz mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure zu behandeln, um die Farbstoffe frei zu machen, und dem *Garancin* oder *Garançeux* entsprechende Körper zu erzeugen, führten zu keinem Resultate. Mit Wasser erschöpftes Gelbholz gab, als es mit Kalkmilch ausgekocht wurde, ein gelbbraunes Filtrat, das gebeizte Zeuge noch sehr intensiv gelb färbte. Chlorwasserstoffsäure fällt aus dieser Flüssigkeit keine Pektinsäure. Um allen in dem Gelbholz enthaltenen Farbstoff vollständig zu benutzen, dürfte es rathsam sein, das mit Wasser erschöpfte Holz durch abermaliges Kochen mit Kalkmilch auszuziehen. Kalk ist jedenfalls dem Kali oder Natron vorzuziehen, weil die durch letztere Basen zugleich mit aufgelöste Pektinsäure die Schönheit der Farben beeinträchtigt.

Das ausgezogene Gelbholz zeigt ein eigenthümliches Verhalten gegen Säuren. Wenn man nämlich Gelbholz, das mit Wasser und Kalilauge durch Kochen so vollständig ausgezogen worden ist, dass die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt erscheint, mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure übergiesst, so wird dasselbe cochenilleroth gefärbt; Essigsäure bewirkt eine ziegelrothe Färbung.

In Bezug auf das Färbevermögen des Gelbholzes findet man in mehreren Lehrbüchern, unter anderen auch in Dumas' Handbuch**) angegeben, dass das Gelbholz reich an Gerbstoff sei

*) Gülich, Farbe- und Bleichbuch. II, 331.

**) Dumas, Hndbch. d. angewandten Chemie, VIII, 250; ausserdem in Leuchs Farben- und Färbekunst, I, 306 und Bancroft's Färbebuch 1818, II, 135.

und dass die Gegenwart dieses Körpers in der damit behandelten Wolle eine für das Verspinnen derselben sehr nachtheilige Rauhigkeit und Härte hervorbringe. Chaptal*) hat, um diesem Uebelstande vorzubeugen, angerathen, den Abkochungen des Gelbholzes Hautabfälle (in Buchner's Uebersetzung des Dumas'schen Handbuchs irrthümlich Lederschnitzel genannt) zuzusetzen, um den Gerbstoff daraus zu fällen. Aus meinen Untersuchungen geht aber hervor, dass die in dem Gelbholz enthaltene Gerbsäure den hauptsächlichsten Farbstoff ausmacht. Die Moringerbsäure aus der Gelbholzflotte fällen, würde mit anderen Worten heissen, das Färbevermögen der Abkochung zum grössten Theile vernichten. In einzelnen seltenen Fällen, in denen aus dem Gelbholz ein schöneres und satteres Gelb erhalten werden soll, das dem aus Wau und Quercitron nahe kommt, könnte vielleicht das Verfahren von Chaptal Anwendung finden.

Versuche in der Absicht angestellt, die Anwendbarkeit der Farbstoffe des Gelbholzes auf das neue Verfahren von Broquette**), das in der Anwendung von *Caseogomme* (Caseïn-Kalk) besteht, zu prüfen, gaben durchaus ungenügende Resultate. Ein mit Caseïn-Ammoniak gebeiztes Stück baumwollenes Zeug gab beim Behandeln mit einer Gelbholzabkochung zwar eine sehr schöne gelbe Farbe, die aber bald in eine braune, unscheinbare überging. Die Kalkverbindung verhielt sich nicht besser. Die Eigenschaft der Farbstoffe des Gelbholzes, durch freie Alkalien sehr bald verändert zu werden, erklärt dieses Verhalten. Vielleicht verlohnte es sich der Mühe, über die Anwendbarkeit der nicht alkalisch reagirenden Caseïn-Talkerde zu diesem Zwecke Versuche anzustellen.

Schlüsse.

Aus der vorstehenden Abhandlung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Das Gelbholz enthält zwei gelbe Farbstoffe, das *Morin* und die *Moringerbsäure*. Das Morin ist darin als Kalkverbindung enthalten.

---

*) *Memoires de l'Institut; Tom. I.*

**) Dies. Journ. L, 314.

2) Beide Körper sind mit einander isomer und haben die Formel $C_{18}H_8O_{10}$.

3) Das *Morin* verhält sich gegen Basen als schwache Säure und geht mit denselben Verbindungen ein, in welchen dieser Körper die Formel $C_{18}O_5H_7$ hat.

4) Ebenso ist die *Moringerbsäure* gleich der Eichengerbsäure eine dreibasische Säure, so dass ihre Formel durch



$$C_{18}H_5O_7, 3HO$$

ausgedrückt werden kann.

5) Die Moringerbsäure steht ihrer Zusammensetzung nach zwischen der Eichengerbsäure $C_{18}H_8O_{12}$ und der Catechugerbsäure $C_{18}H_8O_8$.

6) Sie ist die erste krystallisirbare Gerbsäure und unterscheidet sich, ausser durch ihre Zusammensetzung, durch ihr Verhalten gegen Eisenoxydsalze, gegen Brechweinstein und gegen Bleisalze von allen übrigen, bis jetzt untersuchten Gerbsäuren.

IV.

Ueber den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre in den Alpen.

Von

Hermann Schlagintweit und *Adolph Schlagintweit*.

(Von den Verf. mitgetheilt im Auszuge aus Poggendorff's Annalen LXXVI, 442—458.)

Die zahlreichen Versuche Th. v. Saussure's*) zeigten, dass die Kohlensäure mit der absoluten Höhe zunimmt. Schon er selbst hat diese Erscheinung, sowie die meisten anderen Schwankungen im Kohlensäuregehalt mit der Zersetzung dieses Gases durch die Pflanzen in Verbindung gebracht**).

Bei den Versuchen, welche wir selbst bis zu einer Höhe

---

*) *Théodore de Saussure, Mémoire sur les variations de l'acide carbonique Genève 1830.* und Pogg. Ann. XIX, 391.

**) Ueber die verschiedenen Quellen der Kohlensäure siehe A. Humboldt's Kosmos I, 333 und Anmerkung 49. S. 468 und G. Bischof, physic. Geolog. I.

von 10000 Fuss anzustellen Gelegenheit hatten, war der Apparat so eingerichtet, dass die Menge der gefundenen Kohlensäure aus Wägungen berechnet wurde. Eine Flasche von bekanntem Volumen (=1665,5 C. Ct.) wurde mit Wasser gefüllt und lief durch einen Heber aus. Durch die Menge des ausströmenden Wassers auf der einen Seite war das Einströmen der Luft auf der andern bestimmt. Ehe die Luft in die Flasche eintrat, wurde sie ihrer Kohlensäure und ihres Wassers beraubt; es waren an die Einströmungsöffnung des Aspirators fünf Röhrchen gebunden in folgender Ordnung: 1 Chlorcalciumröhre, 3 Kaliröhren, und wieder 1 Chlorcalciumröhre. Jene Chlorcalciumröhre, welche am weitesten von der Flasche entfernt war, absorbirte die atmosphärische Feuchtigkeit; das Kali der drei folgenden verband sich mit der Kohlensäure; die letzte Chlorcalciumröhre diente dazu, das Kali vor etwaiger Zunahme durch Feuchtigkeitsabsorption von der Flasche aus zu schätzen, wenn bei Unterbrechungen des Ausströmens Luft aus derselben aufsteigen sollte. Die Kaliröhren hatten 1 Centimeter Durchmesser auf 9 bis 10 Ct. Länge am nicht ausgezogenen Theile. Sie enthielten 5 bis 7 Grm. Kali. Die Chlorcalciumröhren waren bedeutend grösser. Alle Theile unseres Apparates waren durch Caoutschouk-Röhren luftdicht verbunden.

Die älteren Versuche gründeten sich auf die Absorption der Kohlensäure durch Flüssigkeiten, durch Aetzammoniak *), Kalkwasser u. s. w.; die Volumverminderung einer abgesperrten Luftmenge zeigte dann den Gehalt derselben an Kohlensäure. Später gab man Apparaten den Vorzug, welche statt der Ablesungen Wägungen möglich machten. Saussure's Anthrakometer beruhte auf der Gewichtsbestimmung des Niederschlages von kohlensauem Baryt; allein sein Apparat war etwas gross und unbequem. Man musste ihn ein volles Jahr vor dem Versuche einrichten, und die zu analysirende Luft zwei Monate lang mit dem Barytwasser in Berührung lassen **).

Saussure fand auf seinem Landgute zu Chambeisy einen mittleren Kohlensäuregehalt von 4,60 auf 10000 Raumtheile

*) So Humboldt's Anthrakometer; Gilbert's Annalen 1797, III, 77, Tafel 1, Fig. 7.
**) Gilbert's Annal. LIV, 226.

Luft; die Variationen dieser Grösse waren abhängig von der grösseren oder geringeren Feuchtigkeit des Bodens, und von der senkrechten Erhebung; erstere brachte eine Verminderung, die zweite eine Vermehrung der Kohlensäure hervor. Uebereinstimmend mit dem letzteren war auch, dass heftige Winde, besonders in der Richtung von oben nach unten den Kohlensäuregehalt vergrösserten. Saussure's Versuche zeigten auch, dass sich an einem und demselben Orte nicht unbedeutende Variationen ergeben. Er hat demnach bei allen Experimenten, welche die Differenz zweier Punkte zu prüfen hatten, correspondirende Beobachtungen eingeleitet. Für uns war dies nicht wohl möglich, da sich in grösseren Höhen kaum der Moment des Experimentes mit Sicherheit vorausbestimmen lässt. Wir suchten deshalb unsere Experimente an Tagen anzustellen, für welche wir eine ziemliche Uebereinstimmung der meteorologischen Verhältnisse erwarten durften.

Wegen des Einflusses, den äussere Umstände auf die Schwankungen der Kohlensäure ausüben können, sind in der folgenden Zusammenstellung der Versuche auch die Angaben über Zeit und Ort der Experimente etc. mitgetheilt.

Nummer.	Datum. (1848).	Ort der Beobachtung.	Höhe in P. F.	Quantität der analysirten Luft Cub. Ctm.	Barometer red. in M. M.	Temperatur der Luft C.	Wind.	Zustand der Atmosphäre.	Kohlensäuregehalt in 10000 Th.*)		
									Volum.	Gewicht.	Verhältnisse.
1.	18. Aug. 3 Uhr.	*Lienz.*	2314	4997	701,4	20,6	NW.	17. Abends heftiger Gewitterregen, während des Experimentes rein.	4,2	6,4	1
2.	20. Aug. 3 Uhr.	*Johannishütte 1.*	7581	4997	570,7	7,0	SO.	Nebel in der Nähe.	4,8	7,3	1,15
3.	4. Sept. 2 Uhr.	*Rachern.* Ein schneefreier Gipfel mit sehr wenig Vegetation.	10362	5905	512,8	4,9	NW. Schwach.	Aeusserst rein, wolkenlos.	5,8	8,7	1,36
4.	6. Sept. 12 Uhr.	*Johannishütte 2.*	7581	4997	571,7	12,5	NW.	Kleine Cirri.	4,7	7,2	1,13
5.	6. Sept. 3 Uhr.	*Pasterzengletscher* 4 Ctm. über dem Eise, 620 P. F. vom Ufer.	7450	4997	568,9	2,5	O.	Einige Wolken im Westen.	3,2	4,9	0,76
6.	9 Sept. 3 Uhr.	*Heiligenblut.*	4004	3331	654,0	19,4	SW.	Leichter Regen kurz vor dem Ende des Versuchs.	4,1	6,1	0,98

*) Die Resultate wurden aus der Differenz des Gewichtes vor und nach dem Versuche berechnet. Wir müssen jedoch bemerken, dass die Röhrchen nicht unmittelbar nach jedem Versuche gewogen wurden; sondern es geschah dies, ehe wir München verliessen, am 3., 4., 5. August und das zweite Mal am 28., 29. und 30. October. Die Röhrchen wurden an ihren fein ausgezogenen Enden durch lange genau anschliessende Papierpfropfe verschlossen, und, in Baumwolle gehüllt, in eigene Kapseln verpackt. Wir hofften auf diese Weise alle Zunahme durch Feuchtigkeit zu vermeiden, liessen jedoch zur Vorsicht drei Röhrchen unbenützt. Leider fanden wir, dass auch diese etwas zugenommen hatten; allein als wir die Resultate der übrigen Röhren berechneten, ergab sich, dass dieser kleine Uebelstand die gegenseitigen Verhältnisse in der ersten Decimale (genauer rechnete auch Saussure nicht) noch keineswegs zu verändern

Die Differenz zwischen Lienz und Heiligenblut ist nicht nur sehr klein, sondern sogar negativ. Allein es hatte in Lienz in der Nacht vor dem Versuche heftig, aber kurze Zeit, geregnet, was nach Saussure stets eine Zunahme der Kohlensäure bewirkt. Es scheint daher Heiligenblut und Lienz gleich zu setzen; obgleich die Differenz ihrer Höhe 1700 Fuss beträgt. Für die geringe Veränderung des Kohlensäuregehaltes ist es gewiss nicht unwesentlich, dass Heiligenblut nicht auf einem Berge von 4000 Fuss liegt; es sind hier noch viele Cerealien und eine Cultur, die wenigstens den Individuen nach sehr wohl mit Lienz verglichen werden kann. Da nun die Verminderung der Vegetation*) sicher ein Hauptagens ist, welches zur Vermehrung der Kohlensäure beiträgt, so ist wenigstens von dieser Seite her auch gar keine erhebliche Differenz zu erwarten.

Unsere meteorologischen und pflanzengeographischen Untersuchungen in den Alpen haben uns fast in jeder Beziehung, wie wir glauben, zu dem Satze berechtigt, dass Orte von gleicher absoluter Höhe unter ungleichen topographischen Verhältnissen, fast nichts gemein haben, als den Luftdruck. Temperatur der Luft, sowohl im Mittel als in den Extremen, Wärme der Quellen, Feuchtigkeitszustand, die Erscheinungen der Vegetation, alles kann bei gleicher Höhe Differenzen bieten, die davon abhängen, ob die vorliegende Erhebung durch ein Alpenthal oder durch einen Gipfel repräsentirt ist.

Auch der Gehalt an Kohlensäure scheint davon wesentlich abhängig, Es dürften also bei anthrakometrischen Versuchen nur Gipfel oder isolirte Erhebungen auf Abhängen comparable Resultate liefern.

---

*) Ueber das Verhältniss der Vegetation zur Kohlensäure der Luft vergleiche vorzüglich die Versuche von Theodor von Saussure: Chemische Untersuchungen über die Vegetation, übersetzt von Voigt 1805. Grischow, physikalisch-chemische Untersuchungen über die Athmungen der Gewächse, und deren Einfluss auf die gemeine Luft 1819. Boussingault, *Économie rurale II. Vol. 1844*; es wurde dort durch einen sinnreichen Versuch der Beweis gegeben, dass die Pflanzen durch die grünen Theile Kohlensäure im Sonnenlicht absorbiren; der Kohlensäuregehalt der Luft wurde dabei durch die Pflanze auf die Hälfte reducirt. Schleiden, Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik, 2. Aufl. 1846. Th. II, 443—463 und 487—489.

Bei dem Vergleiche der drei Punkte Heiligenblut, Johannishütte und Rachern, zeigt sich ein auffallendes Zunehmen des Kohlensäuregehaltes mit der Höhe. Der Versuch auf der Rachern dürfte einige Anhaltepunkte zur Beurtheilung der Frage bieten, in wiefern diese Zunahme nach oben eine Begrenzung finde. Die zwei Versuche auf der Johannishütte unter sehr verschiedenen äusseren Umständen angestellt, zeigen, dass Schwankungen in grösserer Höhe ohnehin nur unbedeutend sind*). Will man einen extremen Fall auf der Rachern setzen, so ist das Resultat eher als ein Minimum zu betrachten, da absichtlich das Experiment erst nach einer Reihe ganz schöner Tage angestellt wurde. Vergleicht man die dort gefundene Grösse mit jenem, was Boussingault, Saussure und Watson als Maximum in der Ebene erhielten (nämlich 5 bis 6), so zeigt sich eine auffallende Uebereinstimmung. Ginge nun die Zunahme der Kohlensäure von dem Racherngipfel aufwärts noch lange in einem Verhältniss fort, wie wir es von Heiligenblut bis hierher fanden, so müsste bei heftiger Bewegung der Atmosphäre durch Winde, welche ja das Maximum der Ebene bedingen, dieser Kohlensäuregehalt ungleich höher gesteigert werden. Man kann daher annehmen, dass die Kohlensäurezunahme gewisse Schranken habe, und dass man bei 11000 bis 12000 Fuss die untere Grenze dieses constanten Maximums erreicht.

Die geringere Menge der Kohlensäure über dem Eise dürfte wohl mit einer Absorption derselben durch das Gletscherwasser zusammenhängen. Die ganze Oberfläche des Gletschers ist an schönen Tagen mit grösseren und kleineren Wasserrieseln überdeckt; die grösseren erhalten sich theilweise auch während der Nacht, wenn die Temperatur nicht sehr tief unter Null fällt. Eine ähnliche Verminderung zeigt sich auch über grossen Wasserflächen nach Saussure und Vogel.

*) Ihre Differenz beträgt nur Hunderttausendtel, während in den Stationen der Ebene Abweichungen von vier oder fünf noch früheren Beobachtern zu den allergewöhnlichsten gehören.

V.

Ein neues brennbares Mineral aus Esthland.

Von

Prof. *A. Petzholdt.*

Zwischen den Schichten des silurischen Gebirges ist in Esthland zwischen den beiden Poststationen Rannpungem und Kleinpungem (am nördlichen Ufer des Peipus) eine Schicht eines hellbraunen, sehr leichten, leicht zerbrechlichen und leicht in dünnere Schichten zu zerspaltenden Gesteines gefunden worden, welches, verbunden mit der ihm inwohnenden Brennbarkeit, meine Aufmerksamkeit erregte und mich zu einer genaueren Untersuchung desselben veranlasste, die ich, da mir etwas Aehnliches noch nicht bekannt zu sein scheint, im Nachstehenden kurz mittheile.

Die Substanz, in gewöhnlicher Weise untersucht, ergab in 100 Theilen:

65,5	organische Substanzen
17,0	kohlensauren Kalk
0,2	kohlensaure Magnesia
2,3	Eisenoxyd und Thonerde
13,6	Kieselerde und Silicate
1,2	Wasser
99,8.	

5,555 Grm. gaben bei der trocknen Destillation 550 Cub. Centimeter Gas (Leuchtgas).

0,299 Grm. Mineral gab 6,190 metallisches Blei, als die Berthier'schen Methode, zur Untersuchung der Heizfähigkeit der Substanz, angewendet wurde.

Daraus geht hervor, dass das betreffende Mineral sehr wohl bei Heizungen die Stelle des Holzes werde vertreten können, da es sich um $\frac{1}{3}$ besser zeigt, (Birkenholz giebt nach Berthier 14 metallisches Blei, unser Mineral dagegen circa 21); dass es eine Asche liefert, welche für gewisse Düngungszwecke sehr schätzbar ist; dass es jedoch für Darstellung von Leuchtgas mit den Steinkohlen nicht wetteifern kann, da durchschnittlich 1 Pfd. des Minerals nur $1\frac{1}{2}$ Cubikfuss solchen Gases liefert, während gute Steinkohlen bei gewöhnlichem Betriebe der Gasbereitungs-

anstalten im Durchschnitt 7 Cubikfuss solchen Gases geben.

Bei der Gleichmässigkeit der Schichtung und Schichtenverbreitung der Gesteinsmassen Esthlands steht zu erwarten, dass sich die betreffende Schicht auch anderwärts als an den oben angegebenen Punkten finden und dass unser Mineral in der Esthländischen Oeconomie und Technik mit der Zeit noch eine wichtige Rolle spielen werde.

Uebrigens ist der organische Körper unseres Gesteines noch dadurch sehr interessant, dass er, verglichen mit den sonst bekannten brennbaren Fossilien, mit keinem derselben, als etwa höchstens mit dem Retinit übereinstimmt.

VI.

Ueber die Metamorphosen, welche das mellitsaure Ammoniak bei verschiedener Temperatur erleidet.

Prof. Dr. *Fischer.*

(Aus den Ber. der schles. Gesellschaft.)

Klaproth hat im Jahre 1799 zuerst den *Honigstein* genau untersucht, und seine Bestandtheile, eine eigenthümliche Säure, Honigsteinsäure und Thonerde, dargestellt (Lampadius und Abich hatten bei ihrer früheren Untersuchung, der erste Kohlenstoff, Erdöl, Kieselerde und Krystallwasser, der zweite Kohlensäure, Alaunerde, Benzoësäure, Eisenkalk und Harzstoff, als Bestandtheile dieses Fossils angegeben). Wöhler haben wir die nähere Kenntniss der reinen Säure, Mellitsäure, und die Darstellung, so wie die merkwürdigen Producte zu verdanken, welche ihre Verbindung mit Ammoniak hervorbringt. Bei meinen Versuchen mit diesem Salze habe ich fast nur die Angaben Wöhler's bestätigt gefunden, wie folgende Darstellung zeigt.

Erste Periode der Verwandlung.

Diese findet, wie Wöhler angegeben, bei einer Temperatur von 100 bis 150° statt; es entweicht Ammoniak und

Wasser, und der gelblich gefärbte Rückstand, welcher bleibt, wenn das Salz so lange dieser Temperatur ausgesetzt wird, als sich noch Ammoniak entwickelt, enthält zwei Producte als Verbindungen der Bestandtheile der Mellitsäure mit denen des Ammoniaks. Das eine ist gleich den Amidsalzen gebildet, indem aus dem Ammoniaksalz, aus 2 M. G. Säure und 1 Ammoniak zusammengesetzt, 2 M. G. Wasser herausfallen, und ist als Paramid bezeichnet $C_8O_4NH = 2(C_4O_3)NH_3 - 2(HO)$; das zweite ist eine eigenthümliche Säure, welche der schönen Farbe wegen, die sie auf Zink hervorbringt, Euchronsäure genannt wird, welche ebenfalls, aus dem mellitsauren Ammoniak durch Ausscheidung von Wasser gebildet, betrachtet wird $3(C_4O_3)NH_3 - 3(HO) = C_{12}O_6N$, welche Säure jedoch nicht frei, sondern mit Ammoniak verbunden, im Product enthalten ist. Durch Einwirkung des Wassers wird das euchronsaure Ammoniak, welches leicht löslich ist, von dem Paramid, welches unlöslich ist, geschieden, so wie die Euchronsäure von dem Ammoniak durch Vermischen der gesättigten Lösung des Ammoniaksalzes mit Salzsäure. Zu den Eigenschaften, durch welche sich Euchronsäure von dem Paramid unterscheidet, gehören:

Dass die erste krystallisirbar, aber im Wasser löslich ist, einen sauren Geschmack hat und stark auf Lackmus als Säure wirkt, während das Paramid amorph, im Wasser unlöslich und ohne Geschmack und Reaction ist. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erhitzen auf und wird durch Wasser unzersetzt aus der Auflösung gefällt. Der wesentliche Unterschied beruht aber in der eigenthümlichen Wirkung der Euchronsäure auf metallisches Zink und Eisenoxydulsalze, auf die das Paramid nicht im Geringsten einwirkt.

Diese Wirkung besteht darin, dass, wenn die Auflösung der Säure auf Zink gebracht wird, sich bald ein blauer Körper auf dem Metall abscheidet, welcher in Alkalien mit schöner Purpurfarbe sich auflöst, welche Farbe wieder schnell verschwindet, besonders beim Zutritt der Luft. Auf metallisches Eisen findet diese Einwirkung nicht statt, hingegen auf Eisenoxydulsalze dergestalt, dass, wenn die Auflösung eines solchen Salzes mit der der Euchronsäure vermischt und zu dieser farblosen Flüssigkeit ein Laugensalz hinzugesetzt wird, dieselbe schöne Purpurfarbe erscheint, wie beim Auflösen des blauen Körpers, welchen die

Euchronsäure auf Zink gebildet hat. Auch hier verliert sich bald die Farbe und aus der Flüssigkeit fällt Eisenoxyd nieder.

Der Grund dieser Erscheinung ist, dass die Euchronsäure durch Zink u. s. w. desoxydirt oder hydrogenirt wird und in diesem Zustande als blauer Körper auf dem Zink sich absetzt — ähnlich wie durch desoxydirende Mittel aus dem blauen Indig der weisse gebildet wird. Das Radical dieser Säure als Euchron bezeichnet, ist der blaue Körper Euchronoxyd, welches sich in Alkalien mit der schönen Purpurfarbe auflöst, sie aber schnell wieder verliert, indem das Oxyd zu Euchronsäure höher oxydirt wird.

Zu diesen Angaben von Wöhler habe ich nur Folgendes hinzuzufügen:

So wie Zink, so wirkt auch Kadmium auf die Echronsäure ein und scheidet den blauen Körper, Euchronoxyd, ab. Von metallischem Eisen findet unter denselben Umständen, d. h. beim freien Zutritt der Luft, diese Wirkung nicht statt, wohl aber beim Ausschluss der Luft. Nachdem diese drei Metalle mit dem blauen Körper überzogen sind, bleibt die Flüssigkeit, wenn die Gefässe nur etwa mit einem Pfropfen verschlossen sind, farblos und verhält sich ganz so, wie die Mischung der Euchronsäure mit einem Eisenoxydulsalz zu den Alkalien; es findet nämlich die purpurrothe Färbung statt, und bei Anwendung des Eisens fällt sogleich Eisenoxyd nieder; daher stellt sich auch die Purpurfarbe unmittelbar dar, wenn auf Zink oder Kadmium die Auflösung der Euchronsäure zugleich mit der eines Laugensalzes gesetzt wird, so dass der Unterschied in der Wirkung der freien und der mit einem Laugensalze vermischten Euchronsäure nur der ist, dass jene einen blauen Körper absetzt, während diese eine purpurfarbene Flüssigkeit bildet. Bleibt hingegen unter diesen Umständen das Metall längere Zeit mit der Auflösung der Euchronsäure in Berührung, so färbt sich die Flüssigkeit bei Zink und Kadmium gelb und zeigt noch dasselbe Verhalten zu den Alkalien, welches erst nach langer Zeit aufhört; beim Eisen hingegen färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun, wird trübe, es scheidet sich Eisenoxydhydrat aus und die Wirkung auf Alkalien findet nicht mehr statt, dagegen aber die Wirkung der Euchronsäure auf Zink und Kadmium, auf denen sich der blaue Körper bildet.

Bei vollkommnem Ausschluss der Luft, wenn der Versuch in Röhren gemacht wird, die mit der Flüssigkeit ganz gefüllt und zugeschmolzen worden sind, findet bei allen drei Metallen eine gleiche Wirkung statt; nachdem nämlich das Metall mit dem blauen Körper überzogen ist, färbt sich auch die Flüssigkeit schwachblau und behält bei noch so langer Einwirkung des Metalls diese bläuliche Farbe, so wie das Verhalten zu den Alkalien, die Purpurfarbe hervorzubringen.

Zur Erklärung dieser Erscheinung glaube ich Folgendes aufstellen zu dürfen:

1) Was zunächst das abweichende Verhalten des Eisens von dem des Zinks betrifft, dass es nämlich an der Luft die Desoxydation nicht bewirkt, wohl aber beim Ausschluss derselben, so ist wohl der Grund hiervon der, dass die Desoxydation sehr langsam von statten geht, und das in einem Zeitmoment gebildete Euchronoxyd durch die Luft wieder in Euchronsäure verwandelt, wie ja auch sehr oft, besonders bei einer verdünnten Auflösung der Euchronsäure, der blaue Körper auf Zink nach einiger Zeit wieder weiss wird, d. h. in euchronsaures Zinkoxyd übergeht.

2) Zwischen der Euchronsäure und dem blauen Oxyd findet noch eine mittlere Oxydation statt, welche ebenfalls eine Säure ist; man könnte sie als eine gepaarte Säure betrachten, aus der Euchronsäure, und dem Paarling Euchronoxyd zusammengesetzt, welche aber nicht isolirt darstellbar ist, indem sie dann in Euchronsäure übergeht; dasselbe ist namentlich auch durch Einwirkung der Alkalien der Fall. Hingegen bleibt sie mit einigen Basen verbunden unverändert auch bei Einwirkung der Luft, vorausgesetzt, dass die Base selbst an der Luft keine höhere Oxydation eingeht, in welchem Falle sie ebenfalls zu Euchronsäure sich oxydirt.

Beim Vermischen der Euchronsäure mit Eisenoxydulsalzen wird diese Säure gebildet und ist dann in der Auflösung mit Eisenoxyd verbunden. Durch Einwirkung der Alkalien wird das Eisenoxyd gefällt und die Säure dergestalt zersetzt, dass sich die Euchronsäure sofort mit den Alkalien verbindet, das Euchronoxyd mit einem anderen Theile Alkali die Purpurfarbe bildet, welche sich schnell entfärbt, indem das Oxyd in Euchronsäure übergeht und

wobei das Hydrat von Eisenoxyd niederfällt. Eine ähnliche Verbindung wird gebildet, wenn die Auflösung der Euchronsäure längere Zeit beim Ausschluss der Luft auf die drei Metalle einwirkt, nachdem die Metalle an ihrer Oberfläche mit dem Euchronoxyd überzogen sind, und zwar findet dieses bei Zink und Kadmium, selbst bei gehemmtem Zutritt der Luft, nach längerer Zeit statt, beim Eisen hingegen geht unter diesen Umständen diese Säure nach kurzer Zeit in Euchronsäure über.

Zweite Periode der Verwandlung.

Diese findet bei einer Temperatur von 300 bis 400° statt, unmittelbar bei Anwendung von Paramid, mittelbar auch bei Anwendung der Euchronsäure, welche ja bei einer höheren Temperatur als 150° in Paramid übergeht, und folglich auch selbst bei Anwendung des mellitsauren Ammoniaks. Neben Wasser, Ammoniak und Cyanammonium, welche sich entwickeln, und dem Ausscheiden einer kohligen Masse, werden zwei eigenthümliche Producte sublimirt, ein gelbes und ein grünes. Wöhler's Angaben lauten: dass sich bei stärkerem Erhitzen des Paramids ein Sublimat bildet, welches theils tief blaugrün und halbgeschmolzen ist, theils aus schwefelgelben Krystallnadeln besteht, die durch einen sehr bittern Geschmack ausgezeichnet sind. Ich füge die wesentlichsten Eigenschaften dieser beiden Körper in Folgendem hinzu:

Das gelbe Sublimat ist ein glanzloses, amorphes Pulver, — die Krystallnadeln gehören zu der dritten Periode der Zersetzung, — welches einen starken bittern Geschmack hat, im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, beim Siedepunkt hingegen mit gelber Farbe sich löst, aus der es beim Erkalten fast ganz wieder abgeschieden wird. Auf Pflanzenfarben reagirt es als Säure; in Ammoniak mit gelber Farbe sich lösend, aus welcher Auflösung es durch Säuren wieder gefällt wird. Das Blaugrüne ist im Wasser auch beim Siedepunkt unlöslich und ohne Geschmack, es löst sich ebenfalls leicht in Ammoniak auf und wird aus dieser Lösung durch Säure als faseriges Pulver abgeschieden, welches lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Beide Producte sind von der Natur der Säuren, die sich unmittelbar mit den Alkalien zu leicht löslichen Salzen verbinden; mit Metalloxyden findet die Verbindung durch Austausch der

Bestandtheile der alkalischen Salze mit den Metallsalzen statt. Diese Salze sind unlöslich.

Dritte Periode der Verwandlung.

Diese findet erst beim Glühen statt, unmittelbar bei Anwendung der bei der zweiten Verwandlung ausgeschiedenen kohligen Masse, folglich mittelbar auch beim Glühen von Paramid neben den obigen beiden Producten. Das Product ist eine in farblosen Nadeln krystallisirte Substanz, welche, unlöslich im Wasser auch beim Siedepunkt, ohne allen Geschmack ist, in Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur schwer, beim Siedepunkt leicht löslich ist, aus welcher farblosen Lösung entweder sogleich, wenn sie concentrirt ist, oder beim Verdampfen ein krystallinisches Pulver sich abscheidet. Da aber bei Einwirkung der Hitze selbst auf den kohligen Rückstand zu gleicher Zeit auch die Producte der zweiten Verwandlung, die gelbe und die grüne Säure, mit gebildet werden, was natürlich noch mehr der Fall sein wird, wenn bei der Darstellung dieser Säuren die Hitze zu niedrig oder nicht lange genug einwirkend war; so sind die Nadelkrystalle nur zum geringen Theil farblos, die meisten sind gelb, grün, von den sich mitsublimirenden Säuren und auch schwarz gefärbt, von dem fortgerissenen Kohlenstoff oder dem Paracyan. Zum Theil kömmen die Nadeln, und zwar von der gelben Substanz durch Kochen mit Wasser, und von der grünen durch Digeriren mit verdünnter Ammoniaklösung gereinigt werden.

So verschieden die Natur dieser Krystalle von den beiden Producten der früheren Zersetzung, der gelben und grünen Säure, ist, so findet doch zwischen ihnen ein bedeutender Zusammenhang statt, so dass sie leicht in einander übergehen. Aus den ersten beiden wird nämlich das letzte Product erhalten, wenn sie rasch zum Glühen gebracht, und aus den Krystallen die gelbe und grüne Substanz, wenn sie langsam bis zu 300—400° erhitzt werden. Vielleicht dass alle drei isomere Modificationen einer und derselben Verbindung sind (?)*).

---

*) Da diese Versuche nur mit äusserst wenigen Nadeln angestellt werden konnten, so muss an der Richtigkeit dieser Angaben noch gezweifelt werden, bis eine angemessenere Menge dazu wird verwandt werden können.

Hierüber, so wie überhaupt über die eigentliche Natur dieser Producte, kann nur die quantitative Analyse Aufschluss geben; dass aber an eine solche bei der sehr geringen Menge, welche aus etwa sechs Unzen des mellitsauren Ammoniaks erhalten worden ist, nicht gedacht werden kann, versteht sich von selbst.

VII.

Ueber einige neue Verbindungen des Ammoniaks mit den Ferrocyanüren und namentlich mit dem Nickelferrocyanür.

Von

Alvaro Reynoso.

(*Journ. de Pharm. et de Chem. XVIII, 37.*)

Wenn man frisch gefälltes Ferrocyannickel mit überschüssigem Ammoniak übergiesst, so sieht man, dass dasselbe sich auflöst, seine Farbe verändert und alsbald einen violetten aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag erzeugt. Um diese Verbindung behufs der Analyse zu trocknen, stösst man auf grosse Schwierigkeiten; da dieser Körper ausserordentlich veränderlich ist und sich schon an der Luft in Ferrocyannickel und in sich verflüchtigendes Ammoniak zersetzt. Ein Strom von trockner Luft oder von anderen Gasen musste daher nothwendigerweise eine Zersetzung dieser Verbindung bewirken, und in der That, als ich einen Strom trockner Luft über dieses Salz leitete, zersetzte es sich und es blieb in der Röhre Ferrocyannickel zurück.

Indem ich aber einen Strom trocknen Ammoniakgases über eine gewisse Menge dieses in einer Röhre befindlichen Salzes leitete, gelang es mir, dasselbe zu trocknen, obgleich der Versuch drei Tage dauerte.

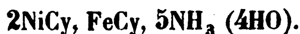
Auf folgende Weise lässt sich das trockne ammoniakalische Ferrocyannickel rein erhalten. Es wurde eine ziemlich grosse Menge dieses Salzes dargestellt, und, nachdem es mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen worden war, auf einem Filter zwei

Tage lang der Luft ausgesetzt. Der Theil, welcher mit der Luft in Berührung gewesen war, zeigte sich vollständig zersetzt, aber unter diesem Theil fand sich unzersetztes Salz in Gestalt blauvioletter Nadeln. Die so getrocknete Substanz ist weniger veränderlich. An der Luft wird dieselbe nicht mehr zersetzt, bei einer Temperatur von 100 — 150° giebt sie Wasser und Ammoniak aus. Der Rückstand enthält jedoch nicht nur Ferrocyannickel, denn, wenn man denselben einer höheren Temperatur aussetzt, so entweicht noch Ammoniak und Wasser und es bleibt als Rückstand Nickel- und Eisencarburet, welche an der Luft sich entzünden und unter Funkensprühen verbrennen.

Wenn man, anstatt das Salz zu trocknen, das feuchte Salz mit Wasser sieden lässt, so zersetzt es sich in Ferrocyannickel, Wasser und Ammoniak. Das so erhaltene Ferrocyannickel ist vollkommen rein; es ist dies die einzige Methode, um diese Verbindung frei von Cyankalium darzustellen. Hat man dieselbe vermittelst eines Nickeloxydulsalzes und Ferrocyankalium erhalten, so hinterlässt sie selbst nach tagelang fortgesetztem Waschen noch alkalische Asche. Es ist nicht nothwendig, das ammoniakalische Ferrocyannickel mit Wasser sieden zu lassen; schon bei gewöhnlicher Temperatur geht die Zersetzung dieser Verbindung vor sich, nur ist sie auf diese Weise weit langwieriger. Schwache Säuren ziehen aus der Verbindung das Ammoniak aus, ohne das freigewordene Ferrocyannickel anzugreifen; concentrirte Säuren zersetzen die letztere Verbindung auf die gewöhnliche Weise. Kali entwickelt daraus Ammoniak und erzeugt einen Niederschlag von Nickeloxydul und Kaliumeisencyanür.

Das ammoniakalische Ferrocyannickel wird, wie schon erwähnt, dargestellt, indem man direct Ammoniak über frisch gefälltes, noch nasses Ferrocyannickel giesst. Ebenfalls kann man diese Verbindung durch Zusatz von Ferrocyankalium zu einer Nickellösung erhalten, welche Ammoniak in grossem Ueberschuss enthält, oder endlich durch Einwirkenlassen eines gelösten Nickeloxydulsalzes auf ein Gemenge von Ammoniak und Ferrocyankalium. In allen diesen Fällen sind die Nadeln dieses Salzes um so schöner, je langsamer sie sich bilden konnten.

Die Analyse dieses Salzes führt zu der Formel:



$$2NiCy, FeCy, 5NH_3 (4HO).$$

Zweifach-ammoniakalisches Ferrocyannickel, 2NiCy, FeCy, $2NH_3$, HO. Giesst man eine Lösung von Ferrocyankalium in eine Auflösung von salpetersaurem Nickeloxydul-Ammoniak, so erhält man einen weissgrünlichen Niederschlag, der nach dem Trocknen als eine dunkelgrüne Masse erscheint, die durch das Pulvern weiss wird. Es haftet an der Zunge und ist ohne allen Geschmack, ist unlöslich in Wasser und in dieser Flüssigkeit unveränderlich. Schwache Säuren wirken auf diese Verbindung auf dieselbe Weise ein, wie auf das vorerwähnte Salz, nur geht die Zersetzung weniger leicht vor sich. Ammoniak löst dieselbe auf und wandelt sie in Fünffach-ammoniakalisches Ferrocyannickel um. Durch Wärme wird sie zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak, Cyanammonium, und es bleibt ein Carburet zurück, das beim Schmelzen verbrennt.

Dieses Salz verbindet sich oder mengt sich vielmehr mit ammoniakalischem Ferrocyankupfer und erzeugt einen Niederschlag von schön pfirsischblüthrother Farbe; die beste Methode, diesen Niederschlag zu erhalten, besteht darin, ein Gemenge von salpetersaurem Nickeloxydul-Ammoniak und salpetersaurem Kupferoxyd-Ammoniak mittelst Ferrocyankalium zu fällen.

Zweifach-ammoniakalisches Ferridcyannickel. Kaliumeisencyanid bewirkt in salpetersaurem Nickeloxydul-Ammoniak einen Niederschlag von schön gelber Farbe, der sich in überschüssigem Ammoniak löst und nach der Formel



$$3NiCy,\ Fe_2Cy_3,\ 2NH_3,\ HO$$

zusammengesetzt ist.

Alle Ferro- und Ferridcyanverbindungen von Metallen, deren Oxyde in Ammoniak löslich sind, lösen sich ebenfalls in Ammoniak. Die alkalische Lösung des Ferridcyancobalts ist von sehr dunkelrother Farbe. Das Ferro- und das Ferridcyancobalt lösen sich in Ammoniak nur im Entstehungsmomente. Giesst man Ammoniak auf diesen Körper, so findet keine Auflösung statt; giesst man aber Ferro- oder Ferridcyankalium in eine ammoniakalische Kobaltoxydullösung, so entsteht kein Niederschlag, woraus hervorgeht, dass diese Verbindung nur *in statu nascenti* in Ammoniak löslich ist. Ausgenommen sind indessen die Verbindungen des Mangan- und Eisenoxydules, die sich in Ammoniak nicht lösen; die Oxydule dieser Metalle lösen sich übrigens nur bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes in Ammoniak.

Dieses Factum ist eine Folge der Einwirkung dieser Körper auf die Ferro- und Ferridcyanverbindungen der Metalle. In der That haben alle Versuche, in Uebereinstimmung mit den Gesetzen der Zusammensetzung der Salze, nachgewiesen, dass, wenn man Kali mit Ferro- oder Ferridcyanverbindungen der Metalle zusammenbringt, sich Ferro- oder Ferridcyankalium erzeugt, während Metalloxyd sich ausscheidet. Wendet man Kali im Ueberschusse an, so muss dieser Ueberschuss natürlich auf das freie Oxyd einwirken. So erzeugt z. B. in einer Lösung von Ferrocyanzink Kali anfangs Ferrocyankalium und Zinkoxyd, das sich in dem überschüssigen Kali löst. Setzt man aber das Kali behutsam zu, so enthält das Filtrat nur Ferrocyankalium und es bleibt auf dem Filter Zinkoxyd zurück. Mit Ferrocyanquecksilber ist die Reaction sehr klar; diese Verbindung ist weiss. Beim Behandeln mit Kali erzeugt sich Ferrocyankalium, und zugleich gelbes Quecksilberoxyd, das in überschüssigem Kali unlöslich ist.

VIII.

Rothe Uranverbindungen.

Von

Adolph Patera.

(*Aus d. Ber. üb. d. Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaften in Wien.*)

Ich erhielt im Laufe dieses Jahres von Herrn General-Probirer A. Löwe den Auftrag, eine Methode aufzusuchen, die Joachimsthaler Uranerze möglichst schnell und genau auf ihren Urangehalt zu prüfen. Bei der Lösung dieser Aufgabe, deren Resultat ich bereits in unserer Versammlung vom 24. März l. J. mitzutheilen die Ehre hatte, wurde ich veranlasst, mich mehr mit den Verbindungen des Uran zu beschäftigen, wobei ich fand, dass die Verbindungen dieses seltenen Metalls noch ein weites Feld für interessante wissenschaftliche Arbeiten darbieten. Es ist zwar durch die schönen Arbeiten von Arfvedson, Peligot, Ebelmen, Wertheim, Rammelsberg

u. a. sehr Vieles in dieser Hinsicht geschehen, doch sind noch ganze Parthien, wie z. B. die Schwefelverbindungen, beinahe gar nicht bekannt. Sie zu studiren ist um so mehr die Aufgabe österreichischer Forscher, als das Uran ausser den wenigen Localitäten der österreichischen Monarchie und Sachsens, nirgends oder höchstens nur in sehr geringer Menge vorkommt. Ich untersuchte einige neue Verbindungen, die ich im Verlaufe meiner früher erwähnten Arbeit auffand, und werde die Ehre haben, die Resultate dieser Untersuchung hier mitzutheilen, denen ich in der Folge noch mehrere andere folgen lassen will, wenn es die Verhältnisse zulassen werden, mich mit diesem Gegenstande weiter zu beschäftigen.

Fällt man eine nach der von Wöhler in den Annalen der Chemie 1847 angegebenen Methode gereinigte Lösung eines Uranoxydsalzes, salpeter- oder salzsaures, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so erhält man einen voluminösen braunen Niederschlag, dessen Farbe im Stehen allmählich in eine rothbraune, und endlich nach beiläufig 24—48 Stunden in eine dunkel blutrothe übergeht. Der Uebergang der braunen Farbe in die rothe geschieht unmerklich und man nimmt nicht wahr, dass sich der Niederschlag von der Oberfläche aus röthet, wie sich z. B. bei der Oxydation des Manganoxyduls die dunkle Farbe des Oxydes zuerst an der Oberfläche zeigt und sich von dort weiter verbreitet. Der Niederschlag behält seine schöne rothe Farbe, wenn er abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wird, nur wird dieselbe etwas dunkler und weniger lebhaft.

Berzelius und Gmelin erwähnen in ihren Lehrbüchern, dass der Niederschlag von Schwefeluran anfangs schwarz sei und durch wochenlanges Stehen an der Luft an der Oberfläche orangefarben werde. Berzelius sagt, es sei dies wahrscheinlich ein Oxysulfuret und giebt auch an, dass man dieselbe Verbindung erhalte, wenn man durch Ammoniak frisch gefälltes Uranoxyd, Schwefelwasserstoffgas leitet.

Ich untersuchte den getrockneten Niederschlag, er ist in Salzsäure leicht löslich, es wird dabei Schwefelwasserstoffgas entwickelt und Schwefel ausgeschieden, die Auflösung enthält Uranoxyd. Erhitzt man ihn im Kolben, so entweicht Wasser, Schwefel sublimirt, und es wird der Geruch von Ammoniak

wahrnehmbar. Zurück bleibt ein grünes Pulver, das mit Salzsäure übergossen, Schwefelwasserstoff entwickelt. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt der Schwefel vollständig und es bleibt dunkelgrünes Oxydoxydul zurück, dessen Gewicht 71 Procenten reinen Urans entspricht. Der Schwefelgehalt, der aus einer Lösung des Salzes in Königswasser durch Chlorbarium als schwefelsaurer Baryt gefällt worden, betrug 2,75 p. C. des angewandten Salzes. Näher konnten die quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile dieser Verbindung nicht angegeben werden, da die Trennung des Uran vom Ammoniak und die quantitative Bestimmung des letzteren Stoffes bedeutende Hindernisse in den Weg legte. Ich versuchte es daher, das Ammonium in der Verbindung durch einen leichter bestimmbaren Körper zu ersetzen und wählte dazu das Kalium. Ich kochte zu diesem Ende das rothe Ammoniumsalz in einer Aetzkalilösung.

Ammoniak entwich, der voluminöse Niederschlag schmolz zu einem mehr pulvrigen zusammen, behielt jedoch seine schöne Farbe bei. Als der Geruch nach Ammoniak aufhörte, wurde der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und der weiteren Untersuchung unterzogen. Das rothe Salz wurde nun beim Zutritt der Luft geglüht, licht orange-gelb und verlor an Gewicht bei 8 p. C. Die quantitative Analyse auf bekannte Weise vollendet, gab in 100 Theilen:

Uran	65,57
Kalium	10,60
Schwefel	1,44
Wasser	7,50
	85,11
Das Fehlende	14,89
	100,00

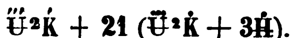
wurde als Sauerstoff in Rechnung gebracht.

Dividirt man nun die gefundenen Zahlen durch die entsprechenden Atomgewichte, wobei für das Uran das von Ebelmen angegebene = 742,87 (Berzelius Lehrb. der Chemie, 5. Auflage 1844) benutzt worden, so erhält man:

88	Atome	Uran
22	„	Kalium
7	„	Schwefel
67	„	Wasser
148	„	Oxygen.

Nimmt man statt 67 Atomen Wasser blos 68 Atome und statt 148 Atomen Oxygen nur 147 Atome an, was man um so leichter thun kann, als dies in der Zusammensetzung im ersteren

Falle 0,6 Percent, im letzteren Falle nur 0,1 Percent beträgt, und diese beiden Stoffe ohnehin aus dem Verluste berechnet sind, so erhält man die Formel:

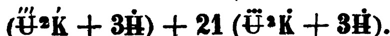


Diese Formel auf 100 Theile berechnet, giebt:

Uran	65,9
Kalium	10,8
Schwefel	1,4
Sauerstoff	14,8
Wasser	7,1

was mit den Resultaten der Analyse ziemlich übereinstimmt.

Auf den ersten Blick schien mir die Formel so ungewöhnlich, dass ich vermuthete, es mit keiner wirklich chemischen Verbindung, sondern mit einem Gemenge zu thun zu haben, doch schwanden meine Zweifel bei näherer Betrachtung. Fällt man eine Uranoxydlösung durch Aetzkali und trocknet den gewaschenen Niederschlag bei 100°, so bekommt man eine sehr ähnlich zusammengesetzte Verbindung, nämlich saures uransaures Kali mit drei Atomen Wasser. Durch Glühen wird der Wassergehalt entfernt und es bleibt wasserfreies saures uransaures Kali zurück. Dieselbe Verbindung bleibt auch zurück, wenn man dem rothen Kalisalze durch Glühen seine drei Atome Wasser entzieht. Noch auffallender wäre die Aehnlichkeit beider Salze, wenn man auch die Schwefelverbindung mit drei Atomen Wasser verbunden dächte und die Formel folgendermaassen schriebe:



Diese Formel würde mit der gefundenen Menge Wasser genauer übereinstimmen als die erstern, da zu ihrer Bildung 66 Atome Wasser erforderlich sind, während die Analyse 67 Atome nachwies; doch fürchtete ich noch mehr gegen die Wahrscheinlichkeit anzustossen, da die Schwefelsalze gewöhnlich ohne Wasser erscheinen.

Nach dieser Betrachtung wäre das rothe Salz ein saures uransaures Kali, bei dem ein Theil des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist. Ein weiterer Beweis, dass es kein blosses Gemenge ist, liegt darin, dass sich das Ammoniak durch andere Basen in derselben Verbindung ersetzen lässt, so dass man gleich zusammengesetzte Salze von Kalium, Natrium, Barium, Strontium erhält, wenn man entweder das Ammoniumsalz mit

den Oxyden oder Chlorverbindungen dieser Stoffe kocht, oder wenn man eine Uranoxydlösung mit den Schwefelverbindungen dieser Körper fällt. Auf letztere Weise stellte ich auch das Kali-, Natron- und Bariumsalz dar, nur war das letztere bedeutend durch kohlensauren Baryt verunreinigt.

Das rothe Baryterde- und das Strontianerdesalz, dargestellt durch Kochen des Ammoniumsalzes mit Chlorbarium oder Chlorstrontium, verwandelt sich beim Glühen auch in die dunkelbrandgelben sauren Uransalze dieser beiden Erden, und sie sind dann, wenn sie rein waren, in Salzsäure ohne Rückstand löslich, enthielten sie jedoch noch etwas vom Ammoniumsalze, was geschieht, wenn sie nicht lange genug gekocht wurden, so bleibt ein dunkelgrüner Rückstand von Uranoxydoxydul, der in Salzsäure unlöslich ist.

Analyse des Bariumsalzes:

Uran	60,85
Schwefel	1,31
Barium	17,54
Wasser	6,59
	86,19
Sauerstoff	13,81
	100,00

Die rothen Salze von Kalium, Natrium, Ammonium, Barium und Strontium können stark gekocht werden, ohne ihre schöne Farbe zu verlieren, versucht man es jedoch, das Ammonium durch Calcium oder Magnesium zu ersetzen, so bekommt man wohl anfangs ein rothes Salz, doch wird dieses schnell im Kochen schwarz. Das schwarze Salz ist zwar in Salzsäure löslich, enthält jedoch nicht mehr Uranoxyd, sondern Oxydul. Die Untersuchung der Natur dieser Verbindungen, so wie des grünen Rückstandes, der beim Glühen des rothen Ammoniumsalzes bei Ausschluss der Luft zurückbleibt, hoffe ich nächstens nachtragen zu können.

Ich machte den Versuch, das rothe Kalisalz als Malerfarbe anzuwenden. Es giebt, mit Mohnöl angerieben, ein Roth von seltenem Feuer, doch ist die Neigung sich zu oxydiren so stark, dass es bald einen Stich ins Gelbe annimmt und so an Lebhaftigkeit bedeutend verliert. auch ist ein Uebelstand, dass es als Schwefelverbindung die Bleifarben, die in der Oelmalerei eine so grosse Rolle spielen, schwärzt, indem sich Schwefel-

blei bildet. Ebenso enthalten die meisten Firnisse Bleioxyd und sind daher der Farbe verderblich, doch dürften vielleicht die anderen Salze, namentlich das Bariumsalz, den ersteren Uebelstand, nämlich das Gelbwerden, in geringerem Grade besitzen. Dem Schwarzwerden der Bleisalze könnte durch Anwendung anderer Farben ausgewichen werden, so ist z. B. das kohlensaure Bleioxyd die gewöhnlichste weisse Farbe, und verträgt keine Mischung mit dem Uranroth; würde man statt desselben Zinkoxyd oder künstlich bereiteten schwefelsauren Baryt anwenden, so könnte vielleicht die schöne Farbe benutzt werden. Mit Gummi oder Zucker angerieben, behält das Kalisalz seine lebhafte Farbe länger, doch wird es auch mit der Zeit gelblich. Es wäre wünschenswerth, wenn sich ein in diesem Fache Erfahrener der Mühe unterziehen wollte, fernere Versuche mit dieser Farbe vorzunehmen.

IX.

Ueber ein neues, Uranoxyd enthaltendes Mineral von der Nordküste des oberen Seees. (Lake superior).

Von

J. D. Whitney.

(Philos. Magazine XXXVII, 153.)

Das fragliche Mineral ist amorph, von unebenem Bruche ohne Spur von Spaltbarkeit. Härte = 3; Farbe pechschwarz. Strich grau. Glanz harzähnlich. Vor dem Löthrohre bleibt es unverändert; weder schmilzt es, noch färbt es die Flamme. Mit den Flüssen giebt es die charakteristische Uranreaction. Es löst sich leicht unter starkem Aufbrausen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und unterscheidet sich dadurch von der Pechblende, welche ausgenommen in Stickstoffsäure oder in Königswasser, sich in Säuren nicht löst. Die chemische Analyse gab folgende Resultate:

	I.	II.
Kieselerde	4,35	5,60
Thonerde	0,90	3,64
Eisenoxyd	2,24	
Uranoxyd	59,30	57,54
Bleioxyd	5,36	5,84
Kalk	14,44	13,47
Kohlensäure	7,47	
Wasser	4,64	
Talkerde u. Mangan	Spuren.	
	98,70.	

Dass das Uran in diesem Mineral als U_2O_3 und nicht als UO, U_2O_3 wie in der Pechblende, enthalten ist, ergiebt sich aus der leichten Löslichkeit in Säuren, und dass das Uranoxyd sich darin in chemischer Verbindung befindet, daraus, dass die Löslichkeit durch Glühen nicht verändert wird.

Literatur.

Das Uebereinstimmende und Abweichende der Grundregeln der Chemie und Logik aus der Einheitslehre, als Grundwissenschaft entwickelt von Dr. F. L. Fülleborn. Berlin, Carl Heymann. 1850.

(S. 89. Der Sauerstoff ist die Materie, deren Bestimmtheit lediglich in dem Aufnehmenden besteht. Von allen Körpern am mindesten bestimmt (und deshalb auch von allen Körpern das Licht am wenigsten brechend) stellt er das universelle Streben des Urtriebes nach Verbindung des Allen mit Allem in der Form des Aufnehmenden dar. Er strebt Alles in sich aufzunehmen und tritt eben deshalb gegen jede Individualität, gegen die sich abschliessende Besonderheit, feindlich auf. Aus gleichem Grunde geht er am leichtesten von allen Körpern Verbindungen ein, indem er durch keine entgegenstehende Bestimmung beschränkt wird. Die Aeusserung seines Wesens, welche von den Chemikern als „Säure" bezeichnet worden, erscheint demgemäss als ein *Insichhereinziehen*, als ein *Umschliessen* etc.

S. 163. Der Stickstoff ist der *Stoff* im eigentlichen Sinne des Worts und deshalb auch die gefügige Grundlage der Gebilde in den thierischen Organismen. Der Charakter des Bestimmungslosen, Nichtssagenden scheint es mir auch zu sein, welcher im Stickstoffoxydul, wenn es von menschlichen Organismen eingeathmet wird, eine angenehme Trunkenheit, welche bis zur Bewusstlosigkeit steigen kann, bei Vögeln etc. Krämpfe und Tod erzeugt. etc.)

X.
Ueber die Eigenschaften der Smalte.

Vom
Fabrikinspector *R. Ludwig* zu Schwarzenfels.

Smalte — blaue Farbe, Bläue, Klähre, Eschel, Escher, *Smalt, Zaffer, smalts blästerkelse, azur del alemagna, azur sacado de cobalto, smele* — ist ein, durch Kobaltoxydul blau gefärbtes, in feines Pulver verwandeltes Kaliglas. Es kommen je nach der Farbenschattirung und der Kornfeinheit sehr verschiedene Sorten Smalte in den Handel.

1. Physikalische Eigenschaften.

a. *Farbe.*

Die Farbe der Smalte ist ein mehr oder weniger reines Himmelblau, welches mit einem Stiche in das Grüne gern gesehen wird. Röthliche oder violette Smalten werden nur zu besonderen untergeordnetern Zwecken verwendet und sind im Allgemeinen im Handel unbeliebt. Ihr Farbenton bekundet die Anwesenheit eines die Färbung des Kobaltoxydules beeinträchtigenden Stoffes.

Die Schattirungen des Blaues der Smalte sind äusserst mannichfaltig, vom dunkelsten, sattesten, in derben Stücken schwarz erscheinenden, bis zum Weissen sehr genäherten. Sie hängen eines Theils von der Körperform, anderen Theils von der Zusammensetzung der Smalte ab.

Die grobkörnigern Smalten erscheinen tiefer schattirt als die feinkörnigern, wie ja überall dünnere Schichten ein und desselben gefärbten Körpers blasser in Farbe sind als dickere; aber das die Smalte färbende Doppelsalz von kieselsaurem Kali

und kieselsaurem Kobaltoxydul bewirkt in reicherem Verhältnisse im Glasflusse vorhanden auch eine sattere Färbung.

Im Allgemeinen sind die dunklern Sorten der Smalte reiner und schöner im Ton als die aus unreinen Erzen erzeugten blassern Muster; indessen findet dieses nicht auf diejenigen feinkörnigern Sorten (Eschel) Anwendung, welche aus sattgefärbten Gläsern erhalten werden, welche, obgleich blass an Farbe, an Klarheit und Reinheit des Stiches mit den bessern Farbensorten wetteifern.

b. *Gröbe oder Feine; Form des Smaltekornes.*

Es ist auf den Smaltefabriken üblich, die Smalten nicht allein nach Maassgabe ihres Kobaltoxydulgehaltes, sondern auch der Gröbe ihres Kornes entsprechend mit verschiedenen Zeichen zu belegen.

Mit dem Namen *Streublau, Streusand* bezeichnet man die gröbste im Handel vorkommende Gattung. Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigt solche Smalte ein sehr ungleichaxiges, spiesiges Korn von 1,3 bis 4 Millimeter im Durchmesser. Die Bruchflächen splittrig; scharfe Ecken und Kanten. Zuweilen findet man ein blasiges oder schwammiges Körnchen.

Den Ursprung (als ein aus der Zermalmung des Glases hervorgegangenes) verräth schon der Anblick mit unbewaffnetem Auge.

Darauf folgen mit dem Gattungszeichen *H*, welches „Hoch" bedeuten mag, belegte Smalten, die ebenfalls aus scharfeckigen und splittrigen, jedoch schon mehr gleichaxigen Glasstückchen von $2\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ Millimeter Dicke bestehen.

Es kommen nun die *B* Sorten (Böhmisch), welche ebenwohl noch aus scharfeckigen Glaskörnchen bestehen, deren Durchmesser im Durchschnitte 1 Millimeter nicht übersteigt, in denen aber einzelne Stückchen von 1,5 Mm. Länge und 0,66 Mm. Dicke vorkommen, wogegen dann auch feinere bis zu 0,5 Mm. Duchmesser herab beigemengt sind. —

Die als Grundmuster mit dem Gattungszeichen *Cf.* (*Couleur fondamentale*) belegten Farbsorten haben ein polyedrisches, stumpfkantiges Korn von 0,66 bis 0,5 Mm., ja bei blassern Sorten bis 0,2 und 0,08 Mm. herabgehenden Durchmesser.

Die Eschel (*E*), welche in mehrere Unterabtheilungen zer-

fallen, sind die feinkörnigsten Smalten. Die dunklern, d. h. die aus tiefergefärbten Gläsern erhaltenen, sind meist im Korn etwas gröber als die blassern. — Bei allen ist das Korn rundlich und nur bei starker Vergrösserung gewahrt man noch stumpfe Kanten, Splitter und glasglänzende Bruchflächen.

Die hohen Escheln haben ein Korn von 0,166 bis 0,071 Mm. Durchmesser; die blassern von 0,033, die ganz mehlartigen von 0,02 Mm. Stärke.

Aus dieser Zusammenstellung geht die Wirkungsweise der Zermalmungswerkzeuge auf den Smalteglasfluss hervor. Auf den Poch- und Quetschwerken wird das Smalteglas zuerst in Splittern zerbrochen, deren Ecken und Spitzen auf den Mühlwerken allgemach abgestossen und gerieben werden, bis endlich ganz staubfeine, rundliche stumpfeckige Gestalten übrig bleiben.

Ein Korn einer *H* Sorte enthält 6 bis 7 *C* und gar bis 150 *E* Körner.

c. *Lichtbrechende Kraft der Smalte.*

Die lichtbrechende Kraft des Smalteglases ist je nach dem Grade der Sättigung desselben mit Kobaltoxydul verschieden. Die dunklern Smaltegläser besitzen ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen als die helleren.

Für sehr satte Schattirungen ist der Brechungsexponent = 1,6804.

Für Mittelsorten ist der Brechungsexponent = 1,6783 bis 1,6708.

Für blasse Glassorten ist der Brechungsexponent = 1,6703.

Die lichtbrechende Kraft ($n^2 - 1$) ist demnach:

für sehr satte Smalten 1,8237
für Mittelsorten 1,8167 bis 1,7915
für blasse Smalten 1,7899.

d. *Wärmecapacität.*

Die specifische Wärme des Smalteglases ist
zwischen 0° und 100° C = 0,1875
zwischen 0° und 300° = 0,1883
zwischen 0° und 1,200° = 0,2044.
bei 1200° C ist das Smalteglas in gutem Flusse.

e. *Eigenschwere.*

Das specifische Gewicht der Smalte ist je nach deren Kobaltoxydulgehalte verschieden; bei dunklern Farben grösser, bei blassern geringer. Es schwankt zwischen 2,860 und 2,602.

f. *Härte.*

Das Smalteglas ist weicher als gewöhnliches Fensterglas und wird von solchem und von Feldspath geritzt; dagegen ritzt es Apatitspath; seine Härte fällt demnach zwischen 5 und 6 der Mohs'schen Scala.

Feine Eschel eignet sich vortrefflich zum Putzen von polirten Metallen, von Spiegeln und Glaswerk.

2. Chemische Eigenschaften der Smalte.

a. *Zusammensetzung.*

Die Smalte ist ein aus Kieselerde, Kali und Kobaltoxydul gebildetes Glas, welches als zufällige Bestandtheile Baryt-, Kalk-, Bitter-, Thonerde, Eisen-, Mangan-, Nickeloxydul-, Eisenoxyd u. a. Metalloxyde, auch wohl Kohlen- und Arsensäure und etwas Wasser enthält.

Der Sauerstoffgehalt der Kieselerde beträgt annäherungsweise das Sechs- bis Siebenfache von dem der Basen. —

Als Beispiele der Zusammensetzung mögen folgende von mir untersuchte Muster dienen.

	Deutsche					
	I. Modumer höhere Couleur Sorte.		II. hohe Eschel.		III. grobe blasse Couleur.	
	p. C.	Sauerstoff.	p. C.	Sauerstoff.	p. C.	Sauerstoff.
Kieselerde	70,86	36,978	66,20	34,397	72,12	37,12
Thonerde	0,43	0,100	8,64	4,034	1,80	0,84
Eisenoxydul	0,24	0,055	1,36	0,409	1,40	0,32
Kalkerde	—	—	—	—	1,92	0,53
Kobaltoxydul	6,49	1,383	6,75	1,401	1,95	0,41
Kali und Natron	21,41	3,629	16,31	2,764	20,04	3,39
		5,167		8,608		5,49
Nickeloxydul	—	—	—	—	Spur	—
Arsensäure	Spur	—	—	—	0,078	0,03
Kohlensäue	0,57	—	0,25	(0,181)	0,460	0,33
Wasser			0,67	—	Spur	—
	100,00		100,00		99,768	

Anmerkungen.

Die Eschel II. enthielt durch Wasser ausziehbares doppelt kohlensaures und etwas kieselsaures Kali.

Die Couleur III. enthielt in Wasser auflösliches kieselsaures Kali, doppelt kohlensaures Kali, arsensaures Kali } 2,215 p. C. und 0,532 p. C. Kobaltspeise, welche letztere aber ganz aus der Berechnung geblieben ist.

In der Smalte I ist das Verhältniss des Sauerstoffgehaltes der Basen zu dem der Säure = 1:7,15.

In der Smalte III. ist das Verhältniss des Sauerstoffgehaltes der Basen zu dem der Säure = 1:6,82.

In der Smalte II. ist dieses Verhältniss des ungewöhnlich hohen Thonerdegehaltes wegen ein geringeres = 1 : 4.

Der färbende Bestandtheil der Smalten ist Kobaltoxydul. Da dieser Körper jedoch im Glasflusse ohne Zweifel mit andern Stoffen chemisch verbunden erscheint und bekannt ist, dass die Kobaltoxydulsalze mehrentheils eine rothe Färbung besitzen, so stellt sich die Frage, in *welcher* Verbindung der Kobalt eben das *Smalteblau* erzeuge? —

Das kieselsaure Kobaltoxydul $\dot{C}o\dddot{S}i$ ist, wie es durch Glühen des Kobaltoxydules mit Kieselgallerte erzeugt wird, ein hellviolettblauer stark in das Rothe stehender Körper, dessen Ansehn keineswegs ahnen lässt, dass mit seiner Hülfe eine so schöne tiefblaue Farbe als die Smalte besitzt, hervorzubringen ist. — Das Smalteblau unterscheidet sich ebenwohl von der Farbe des durch Aetzkali frisch gefällten Kobaltoxydules, indem letzteres mehr in das Grüne fällt. — Da das Kobaltoxydul mit Kalisalzen gern Doppelverbindungen eingeht, so liegt der Gedanke nahe, die tingirende Substanz der Smalte könne ein Kali-Kobaltoxydulsilikat sein. Ich habe deshalb, um die Eigenschaften dieser Doppelverbindungen zu erfahren, folgende im Smalte-Glasofen geschmolzen.

I. Ist ein tiefsmalteblauer Körper, welcher stumpfkantig bricht, matten, wachsartigen Glanz besitzt, weicher als Smalteglas. In Pulverform, feucht einer Wärme von 50 bis 60° C. ausgesetzt zerfällt er unter Ausscheidung von Kobaltoxyd. — Das Pulver zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und backt dabei zusammen.

II. Tiefblau, etwas glasartiger als I., wachsglänzend. — In feuchter Wärme backt das Pulver zusammen, woraus dessen Neigung sich unter Ausscheidung von Kobaltoxyd in Wasserglas zu zersetzen, geschlossen werden kann.

III. Smalteblau, das Pulver hell und rein blau; wachsglänzend; sich in feuchter Wärme entglasend wie I.

IV. Eine schöne blaue wachsglänzende Substanz, die in feuchter Wärme in weisses Wasserglas und Kobaltoxydoxydul zerfällt.

V. Ein tiefblaues sehr schönes Smalteglas, als Pulver alle Eigenschaften der Smalte besitzend; — widersteht der Einwirkung feuchter Wärme. —

VI. u. VII. sind von ähnlicher Beschaffenheit als V., nur von hellerer Färbung.

VIII. Ein blasig geschmolzenes Glas, welches jedoch als Pulver alle Eigenschaften der Smalte besitzt.

IX. Ein zähes, strammes, tiefblaues Glas, das geschlämmte Pulver ist sandartig.

Die von mir analysirte Modumer Smalte steht in der Zusammensetzung zwischen VI. $\dot{Co}\dddot{Si} + 2\dot{Ka}\dddot{Si}^3$ und VII. $\dot{Co}\dddot{Si} + 3\dot{Ka}\dddot{Si}^3$, auch die Farbe des Pulvers fällt zwischen die, welche diese beiden Verbindungen besitzen. —

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
	$\dot{Co}\dddot{Si} + \dot{Ka}\dddot{Si}$	$\dot{Co}\dddot{Si} + \dot{Ka}\dddot{Si}^2$	$\dot{Co}\dddot{Si} + 3\dot{Ka}\dddot{Si}^2$	$\dot{Co}\dddot{Si} + 3\dot{Ka}\dddot{Si}$	$\dot{Co}\dddot{Si} + \dot{Ka}\dddot{Si}^3$ oder $\dot{Co}\dddot{Si}^2 + \dot{Ka}\dddot{Si}^2$	$\dot{Co}\dddot{Si} + 2\dot{Ka}\dddot{Si}^3$	$\dot{Co}\dddot{Si} + 3\dot{Ka}\dddot{Si}^3$	$2\dot{Co}\dddot{Si} + 3\dot{Ka}\dddot{Si}^3$	$\dot{Co}\dddot{Si}^3 + \dot{Ka}\dddot{Si}^3$
Kobaltoxydul	21,19	16,80	7,47	10,31	13,92	8,24	5,85	10,35	10,35
Kali	26,65	21,14	28,18	38,91	17,51	20,73	22,09	19,54	13,05
Kieselerde	52,16	62,06	64,35	50,78	68,57	71,03	72,06	70,11	76,60
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Wenn man in der von mir analysirten deutschen hohen Eschel II., die Thonerde mit der Kieselerde in dem Verhältnisse $\dddot{\mathrm{Al}}\dddot{\mathrm{Si}}$ verbunden ansieht, also auf 8,64 $\dddot{\mathrm{Al}} = 7{,}76\ \dddot{\mathrm{Si}}$ rechnet, so bleiben die übrigen Bestandtheile auf 100 berechnet.

$$\begin{array}{rl} 7{,}94 & \dot{\mathrm{Co}} \\ 1{,}64 & \dot{\mathrm{Fe}} \\ 19{,}72 & \dot{\mathrm{Ka}} \\ 70{,}70 & \dddot{\mathrm{Si}} \end{array}$$

eine Zusammensetzung, welche $2\left\{\begin{matrix}\dot{\mathrm{Co}}\\ \dot{\mathrm{Fe}}\end{matrix}\right\}\dddot{\mathrm{Si}} + 3\dot{\mathrm{Ka}}\dddot{\mathrm{Si}}^3$, (No. VIII.) sehr nahe kömmt, und worin der Sauerstoffgehalt der $\dddot{\mathrm{Si}}$ dem 6 fachen der $\dot{\mathrm{R}}$ gleichkömmt.

Ich glaube zu der Annahme berechtigt zu sein, dass die färbende Substanz der Smalte ein Kobaltoxydul-Kali-Silikat sei und es ist mir am wahrscheinlichsten, dass in den meisten Sorten das, in Form V. $= \dot{\mathrm{Co}}\dddot{\mathrm{Si}}^2 + \dot{\mathrm{Ka}}\dddot{\mathrm{Si}}^2$ zusammengesetzte, mit anderen Silikaten von Kali, Natron, Eisenoxydul, Thonerde, Kalkerde u. s. w. in unbestimmten und vielfachen Verhältnissen verbunden, gleichsam in letztern aufgelöst, vorhanden ist. — Die Tiefe des Blaues einer Smalte hinge demnach von der Menge des in ihm gelösten $\dot{\mathrm{Co}}\dddot{\mathrm{Si}}^2 + \dot{\mathrm{Ka}}\dddot{\mathrm{Si}}^2$ ab.

Die in der Smalte vorhandene Arsen- und Kohlensäure, beide gewöhnlich an Kali gebunden, so wie freies oder an Arsensäure gebundenes Kobalt-, Nickel- oder Eisenoxydul, sind unwentliche Bestandtheile derselben.

Die arsensauren Metalloxydulsalze entstehen wahrscheinlich erst, nachdem die Smalteaufbereitung vollendet ist, aus der Zersetzung eines geringen, die Smalte fast stets begleitenden Antheiles Speise (Arsen-Nickel-Kobalt-Eisen); das arsensaure Kali kann aus dem Schmelzprocesse abstammen, aber auch secundärer Bildung sein. —

Das Smalteglas wird bekanntlich aus Arsenkobalt bereitet, welcher mit Kali und Kiesel zusammengeschmolzen wird. Dabei scheidet sich stets etwas Kobaltspeise, aus Kobalt, Nickel, Eisen und Arsenik zusammengesetzt, ab und wird besonders aus dem Schmelzofen gelassen; es bleiben aber auch 0,5 bis 1 Millimedicke Kügelchen und Splittern dieses Arsenmetalles im Glase

hängen, deren Ausscheidung bei dem Vermahlen der Smalte bewirkt werden muss. — Da während des Vermahlens des Glases aber auch diese Speisekörnchen weiter zerkleinert werden, so ist ihre vollständige Abscheidung sehr schwierig, woher es denn kommt, das manche sehr sorgfältig behandelte gröbere Smalten noch bis ½ und ⅔ p. C. Speise als feinsten Staub beigemengt enthalten. — Dieser Speisestaub oxydirt sich in dem feuchten Haufwerk der Smalte und giebt Gelegenheit zur Bildung von arsensauren und arsenigsauren Metalloxydulsalzen.

Während des Schmelzprocesses der Smalte zerlegt die Pottasche die in den Process gegebenen oder im Laufe desselben entstandenen arsensauren und arsenigsauren Kobaltoxydulsalze unter Bildung von arsensaurem Kali, welches wiederum durch die Einwirkung der Kieselerde zersetzt wird, wobei sich die Arsensäuren verflüchtigen. Es bleiben jedoch, besonders wenn das Schmelzen in einer nicht hinreichend hohen Hitze oder zu kurzem Zeitraume vor sich ging, immer noch Kügelchen arsensauren Kali's unzersetzt dem Glase beigemengt, welche bei den spätern Wasch- und Mahlarbeiten nicht immer ganz vollständig ausgesondert werden. Indessen können auch arsensaure Kalisalze dadurch in der schon vollendeten Smalte entstehen, dass ein Theil des in ihr als wesentlicher Bestandtheil enthaltenen Wasserglases resp. kohlensauren Kali's, von dem unten weiter die Rede sein wird, zersetzend auf die gleichzeitig vorhandenen arsensauren Metalloxyde einwirkt.

Hierdurch erklärt sich denn auch die Anwesenheit von *freiem Kobalt-* und *Nickeloxyd*, welches zuweilen aus manchen Smalten als ein schwarzer feiner Schmutz ausgewaschen werden kann.

Die *Kohlensäure*, welche in den meisten Smalten gefunden wird, ist ohne Zweifel an Kali gebunden. Wenn man eine Smalte längere Zeit an einem feuchten Orte in einer kohlensäurereichen Atmosphäre aufbewahrt, so nimmt sie eine nicht unbeträchtliche Menge Kohlensäure auf, welche durch eine stärkere Mineralsäure unter Aufbrausen abgeschieden wird. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Wasserglas der Smalte durch die Kohlensäure zersetzt wird und dass dadurch das ihr beigemengte kohlensaure Kali entsteht. Dieses kohlensaure Kali kann dann

unter Umständen selbst wieder auf die gleichzeitig vorhandenen arsensauren Metallsalze einwirken und solche zerlegen. —

Ich habe zur Ermittlung dieser Bestandtheile, wie auch des in Wasser löslichen kieselsauren Kali's mit einer ganzen Reihe verschiedener Smalten Untersuchungen nach folgenden Methoden vorgenommen.

I. 100 Grm. der Smalten wurden mit 4 bis 5 Grm. Aetzkali und vielem Wasser 12 Stunden lang gekocht, um die in ihnen enthaltenen Arseniksäuren an Kali zu binden und auszuscheiden. Aus der filtrirten Solution ward durch Salzsäure die Kieselerde abgeschieden, die etwaige Arsensäure zu arseniger Säure zurückgeführt, welche alsdann durch einen längere Zeit durchgeleiteten Strom Schwefelwasserstoffgas als Auripigment gefällt und auf bekannte Weise bestimmt wurde.

II. 50 Grm. der Smalten wurden mit verdünnter Salpetersäure gekocht, um die denselben beigemengten Speisestäubchen aufzulösen. Aus der Solution ward ebenfalls das Arsen wieder durch Schwefelwasserstoff, die Metalloxyde auf bekannte Weise getrennt, Kobalt meist mit Nickel vereint reducirt und gewogen.

III. 100 Grm. Smalte wurden mit Wasser anhaltend gekocht, um das in Wasser Lösliche zu trennen. Die filtrirten Lösungen wurden dann für sich eingedampft und die rückständigen Salzmassen, welche Kohlensäure, Kieselerde, Arsensäure und Kali enthielten, auf bekannte Weise zerlegt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in folgender Tabelle zussmmengestellt; die mit * bezeichneten sind nicht nach Methode III. untersucht.

Gleichzeitig sind Analysen der Wasch- und Ablöschwasser aus dem Smaltewerksbetriebe beigefügt. —

										[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,980	[illegible]
FFC	2,70	1,72	FFCB	0,0569	0,175	0,456	0,055	—	0,686 *	—	—	—	—	—
—	—	—	FFC^2M	nichts	—	—	—	—	nichts	—	1,372	0,048	2,894	4,314
—	—	—	FFE^2S	0,053	0,088	0,238	0,060	—	0,386 *	—	—	—	—	—
—	—	—	ME	nichts	—	—	—	—	nichts *	—	—	—	—	—
FC	0,60	1,00	FCB	0,0619	0,201	0,338		—	0,539 *	—	—	—	—	—
—	—	—	FC^2M	0,0072	0,131	0,155		—	0,286 *	—	—	—	—	—
—	—	—	FE^2S	nichts	0,032	0,207		—	0,239 *	—	—	—	—	—
—	—	—	ME	nichts	—	—		—	Spur *	—	—	—	—	—
OC	0,79	0,74	MCB	0,0393	0,119	0,482		—	0,601 *	—	—	—	—	—
—	—	—	OC^2M	0,0032	0,078	0,179		—	0,257 *	—	—	—	—	—
—	—	—	MOE	0,0249	0,044	0,070		—	0,114 *	—	—	—	—	—
OC^2	1,41	0,97	OC^2 grob	0,0458	0,144	0,228		—	0,342 *	—	—	—	—	—
—	—	—	OSE	Spur	—	—		—	Spur *	—	—	—	—	—
OC^3	1,60	2,84	OC^3 grob	0,0530	0,309	0,391		—	0,700 *	—	—	—	—	—
—	—	—	OC^3M	0,008	0,187	0,259		—	0,446 *	—	—	—	—	—
—	—	—	MOE	Spur	0,018	0,046		—	0,064 *	—	—	—	—	—
—	—	—	OE^3	0,1012	0,145	0,193		—	0,338	0,088	1,4600	0,165	2,087	3,800
OC^4	0,40	0,16	OC^4 grob	0,0432	0,121	0,168		—	0,289 *	—	—	—	—	—
—	—	—	OE^4	0,0386	0,052	0,073		—	0,125 *	—	—	—	—	—
OC^3 Glas aus dem Löschtroge				0,0112	nicht untersucht			—	—	0,013	—	—	0,011	0,024
OC^3 Glas vom Walzwerke				0,0321	desgleichen			—	—	0,037	—	—	0,031	0,068
Ablöschwasser von OC^3				0,017	—	—	—	—	—	0,0158	—	0,0020	0,0340	0,0518
Trübe aus dem Eschelbuttige OC^3				0,3727	—	—	—	—	—	0,3477	0,2766	0,3195	1,3950	2,3382

Ausserdem enthält d. Wasser noch etwas organische Substanz.

die feinkörnigern (E) folgen. Man sieht, wie jedesmal die grobkörnigern Smalten desselben Glasmusters eine grössere Menge Speisestaub und damit zusammenhängend mehr arsenige Säure enthalten.

Je sorgsamer eine Smalte geschlämmt wird, desto reiner ist sie von Speise und Arsensäure.

Die Zusammensetzung des Smalteglases ist derartig, dass ohne die Anwesenheit von Metalloxyden und Erdarten sich ein beträchtlicher Theil desselben als sogenanntes Wasserglas darstellen würde. Wirklich ist auch die Anwesenheit eines Antheiles in *Wasser auflöslichen kieselsauren Kalis* für eine *gute* Smalte ein *wesentliches* Erforderniss.

Während der Aufbereitungsarbeiten werden nun zwar 2,6 bis 3 p. C. kieselsaures, kohlensaures und arsensaures Kali als in Waschwasser aufgelöst aus der Glasmasse ausgezogen, es bleiben jedoch z. B. in den Smalten stets noch 0,75 bis 1,25 p. C. Wasserglas zurück und diese geben der Smalte manche für deren Gebrauch sehr schätzenswerthe Eigenschaften. Sie unterstützen namentlich beim Bleichen und Bläuen des Leinengeräthes, dadurch, dass sie die Entfettung des Weisszeuges ohne Nachtheil für die Stärke der Faser bewirken, sehr wesentlich den Wasch- und Bleichprocess und tragen eben dadurch dazu bei, dass die mit Smalte gebläute Wäsche stets leuchtender und reiner von Grund wird, während alle andere Bläumittel geradezu den Grund der Wäsche beschmutzen, indem sie ein oder den andern Stoff in dem Gewebe ablagern. —

Der geringe Wasserglasgehalt der Smalte giebt ihr die Eigenschaft, etwas Wasser aus der Atmosphäre aufzunehmen und theils chemisch theils nur hygroskopisch zu binden. Im Durchschnitte beträgt dieser Feuchtigkeitsgehalt 1 p. C. und verursacht die beliebte Eigenschaft der Escheln, welche man mit dem technischen Ausdrucke „das Ballen“ bezeichnet hat, und vermöge dessen sie wie lockeres feines Mehl erscheint.

Auch trägt der Wasserglasgehalt wesentlich dazu bei, dass die Smalte länger, als sie sonst thun würde, im Wasser schwebend bleibt, wie unten noch gezeigt werden soll.

Ein zu starker Wasserglasgehalt kann jedoch auch eine nachtheilige Einwirkung auf die Smalte ausüben. Wenn nämlich neben geringen Antheilen $\dot{C}o\dddot{S}i^2 + \dot{K}a\dddot{S}i^2$ fast eisen- und erdartenfreies zwei oder dreifaches Kalisilikat an der Bildung des Smalteglases Theil hat, so wird die Aufweichung resp. Lösung der Smaltekörnchen im Waschwasser so beträchtlich, dass das Niedersinken und das feste Zubodensetzen derselben nur sehr langsam, ja wohl gar nicht, vielmehr ein schlammiger Nieder-

schlag erfolgt, welcher keine Kornseparation möglich macht. Solche Smalten entglasen sich denn auch in feuchter Wärme; es scheidet sich Wasserglas von dem in schwarzen Streifen und Nestern ausfallenden Kobaltoxyde und sie backen zu festen, manchen Halbopalen ähnlichen, Massen zusammen, welche mit starken Mineralsäuren gelatiniren.

Selbst ein nur geringes Uebermaass von löslichem kieselsaurem Kali giebt der Smalte ein trübes Ansehen und trägt zur Bildung von Gries und Knötchen bei, welche ihr bei der Verwendung im Wege stehen.

Manche Smalten, welchen durch eine lange Zeit fortdauernde Einwirkung fliessenden Wassers alle auflöslichen Theile entzogen sind, besitzen die Eigenschaft des Ballens nicht, sie sind vielmehr, selbst bei grosser Kornfeine, sandig und nicht hygroskopisch.

b. Einwirkung des Natrons, Kalkes, Barytes, der Thon- und Bittererde auf den Glasfluss und die Färbung der Smalte.

Sowohl in den Materialien, aus denen die Smalten erzeugt werden, als auch in den Glasurmassen, mit welchen sie in der Fayançe- und Krugbäckerei versetzt angewandt werden, kommen Natron, Kalk, Baryt, Thon und Bittererde u. dergl. vor, es erscheint somit von Interesse, die Einwirkung dieser Stoffe auf die Färbung der Smalte etwas näher zu untersuchen, besonders da mehrere derselben allgemein bekannte Verbindungen mit dem Kobaltoxydule eingehen.

Ich habe deshalb mehrere Reihen von Versuchen angestellt, deren Resultate ich hier gebe.

	I. Kalk.	II. Natron.	III. Baryterde.	IV. Kalkerde.	V. Bittererde.	VI. Thonerde.
	$\dot{Co}\dddot{Si} + 3\dot{Ka}\dddot{Si}3$	$\dot{Co}\dddot{Si} + 3\dot{Na}\dddot{Si}^3$	$\dot{Co}\dddot{Si} + \begin{cases}\dot{Ba}\dddot{Si}^3 \\ 2\dot{Ka}\dddot{Si}^3\end{cases}$	$\dot{Co}\dddot{Si} + \begin{cases}\dot{Ca}\dddot{Si}^3 \\ 2\dot{Ka}\dddot{Si}^3\end{cases}$	$\dot{Co}\dddot{Si} + \begin{cases}\dot{Mg}\dddot{Si}^3 \\ 2\dot{K}\dddot{Si}^3\end{cases}$	$\dot{Co}\dddot{Si} + \begin{cases}\ddot{Al}\dddot{Si}^3 \\ 2\dot{Ka}\dddot{Si}^3\end{cases}$
		$\dot{Na}$ 117,270	$\dot{Ba}$ 95,688	$\dot{Ca}$ 35,602	$\dot{Mg}$ 25,835	$\ddot{Al}$ 164,233
Kali	176,975		117,984	117,984	117,984	117,984
Kobaltoxydul	46,899	46,899	46,899	46,899	46,899	46,899
Kiesel	577,310	577,310	577,310	577,310	577,310	577,310
	801,184	741,479	837 881	777,795	768,028	806,426

No. I. Ist ein schön blaues Smalteglas, gut geflossen und nach dem Pulvern und Verwaschen von rein blauem Stiche.

No. II. Ist ebenfalls gut geflossen. Als Pulver mit No. I auf gleiches Korn gebracht ist es von *violettem* Farbenton mit einem *gelblichen* Schimmer, wodurch es sich wesentlich von mit Nickeloxydul verunreinigtem Smalteglase unterscheidet. Es ist, obgleich es mehr Procentgehalt $\dot{\mathrm{Co}}$ als No. I hat, dennoch im Blau weit dünner als dieses.

No. III. Sehr gut geflossen. Das geschlämmte Pulver ist etwas tiefer im Blau als No. I, es hat jedoch einen in das Indigoblaue neigenden Ton.

No. IV. Das Glas ist sehr dünnflüssig. Das geschlämmte Muster aber ist um einen ganzen Grad der Smaltegrundmuster blasser in Farbe als No. 1, *lilaviolet* im Ton und sandig.

No. V. Ein blasiges strengflüssiges Glas, Pulver mit rothem Stiche, besser als No. II.

No. VI. Sehr strengflüssiges Glas, in dessen Blasenräumen ein dünner hellblauer Ueberzug, wahrscheinlich Kobaltoxydul-Thonerde. Das Pulver rein, hell und schön schmalteblau, aber in der Farbehöhe mehr als einen Grad niedriger als No. I.

Eine zweite Reihe Smaltegläser ward nun in der Weise zusammengesetzt geschmolzen, dass auf eine gleiche Quantität Kobaltoxydul eine gleichgrosse Menge Alkali und Erdart kam, also 1$\dot{\mathrm{Co}}$ stets eine gleiche Menge Glas zu färben hatte.

No. VII. 20 $\dddot{\mathrm{Si}}$, 10,5 kohlensaures Kali und 2,25 oxalsaures Kobaltoxydul geben ein kräftiges und rein blaues Modumer FFFC Smaltemuster.

No. VIII. 20$\dddot{\mathrm{Si}}$, 9 entwässertes kohlensaures Natron und 2,25 $\dot{\mathrm{Co}}\dddot{\mathrm{C}}$ geben ein sehr dünnflüssiges Smalteglas, dessen Muster aber im Stiche so *rostfarben* erscheint, dass es als FFFC Smalte nicht zu gebrauchen ist.

No. IX. 19$\dddot{\mathrm{Si}}$, 1$\dot{\mathrm{Ba}}$, 10$\dot{\mathrm{Ka}}\ddot{\mathrm{C}}$, 2,25 $\dot{\mathrm{Co}}\dddot{\mathrm{C}}$ geben ein etwas in das Indigoblaue stechendes FFFCf Muster.

No. X. Wurde anstatt der Baryterde 1 Kalkerde zugesetzt, so wurde ein sandiges, im Stiche trübes, rothes Smaltemuster erhalten, welches auf FFFCf schwach und matt erschien.

No. XI. Wenn die Kalkerde durch 1 Thonerde ersetzt

wurde, erhielt man ein rein und hellblau erscheinendes Smaltemuster von der Güte FFCf, etwas stark.

No. XII. Wo die Kalkerde gegen 1 Bittererde ausgetauscht worden war, erhielt man ein Smaltemuster, welches No. IX sehr ähnlich, nur noch etwas matter war.

Als besonders auffallend geht aus beiden Versuchsreihen das Resultat hervor, dass ein Baryterdezusatz die Färbung etwas erhöht, jedoch gleichzeitig in das Indigoblaue stimmt, dass Natron, Kalk, Bittererde die Färbung merklich herabdrücken und den Ton ins Röthliche ziehen, und dass Thonerde zwar nicht die Reinheit, wohl aber die Stärke des Farbentones beeinträchtigt.

Werden von den Smalten I — VI, oder VII — XII etwa 1 Millimeter breite, 5 — 6 Millimeter lange Streifchen auf einen schwarzen Grund neben einander gelegt und mit dem Messer obenher geebnet, und alsdann durch ein Flintglasprisma beobachtet, so werden deren zerlegte Farbenbilder gesehen. — Man sicht in den Spectren diejenigen Farben, welche die einzelnen Smalten reflectiren und wodurch ihr Ton bestimmt ist.

No. III oder VI.	No. I oder VII.	No. II oder VIII.	No. IV od. X.	No. V od. XII.	No. VI oder IX.	
Baryterde-haltig.	Kalihaltig.	Natron-haltig.	Kalkerde haltig.	Bitter-erdehalt.	Thonerde-haltig.	
A.	B.	C.	D.	E.	F.	
deren Spectra:						
—	—	roth	roth	—	roth	
—	—	orange	orange	orange	orange	
gelb (schmal)	gelb (schmal)	gelb	gelb	gelb	gelb	
grün	grün	grün	grün	grün	grün	breit
blau (breit)	blau (breit)	blau (schmal)	blau	blau	blau	breit
indigo	indigo (schmal)	—	—	indigo	indigo	breit
violet	—	—	—	—	violet	breit

A. Die mit Baryterde geschmolzene Smalte absorbirt also alle rothen und orangefarbigen Theile des weissen Lichtes und reflectirt nur Gelb, Grün, Blau, Indigo und Violet. Sie muss daher tiefblau mit einem Stich ins Indigo erscheinen.

B. Die gewöhnliche Smalte erscheint grünlichblau, weil sie nur Gelb, Grün, Blau und Indigo reflectirt.

C und D. Werfen alle oberen Theile des Spectrums zurück, absorbiren aber Indigo und Violet, weshalb sie ein trübes röthliches Blau wahrnehmen lassen.

E. In dem Spectrum der bittererdehaltigen Smalte herrschen Mitteltöne, Orange, Grün und Indigo vor, weshalb deren Farbe getrübt erscheint..

F. Das alaunerdehaltige Glas wirft ein vollständiges Farbenspectrum zurück, in welchem jedoch Grün, Blau, Indigo und Violet prädominiren. Es erscheint dessen Farbe deshalb rein im Tone, da aber zugleich weisses Licht reflectirt wird, von blasserem Blau als B.

Diese Erscheinungen erklären sich wohl aus der den verschiedenen Silikaten zustehenden Dispersion. A und B geben nur ein schmales gelbes Farbenbild (der Complementfarbe des Blau), dagegen ein breites blaues; bei C, D und E findet mehr ein umgekehrtes Verhältniss statt, während bei F alle Farben gleichmässiger zerstreut werden.

Die lichtbrechende Kraft der mit Erdsilikaten und Natron verbundenen Smaltegläser ist von der mit reinem Kali geschmolzenen verschieden und scheint mit der Zunahme des Sauerstoffgehaltes der Bestandtheile abzunehmen. Ich fand die Brechungsexponenten für die zweite Reihe von VII bis XII:

1.	bei	Kalismalte	= 1,6683.
2.	„	Natronsmalte	= 1,6376.
3.	„	Barytkalismalte	= 1,6809.
4	„	Kalkkalismalte	= 1,6629.
5.	„	Talkkalismalte	= 1,6552.
6.	„	Thonkalismalte	= 1,6377.

Diese Beobachtungen scheinen mir deshalb mittheilenswerth, weil durch sie der Fayançefabrikant aufmerksam darauf gemacht wird, wodurch das reine Blau der von ihm als Glasurmasse benutzten Smalte gestört wird. Man trifft so oft Geschirre und namentlich Krüge, deren Glasur durch Kochsalz vermittelt ist, an, auf welchen die blauen Zeichnungen ein höchst unangenehmes Blau besitzen; selbst auf feineren Steingutwaaren sieht man zuweilen solch missfarbige Glasur. Ohne Zweifel sind die dem Glasurfluss beigemischten Alkalien und Erden an diesem Uebelstande schuld.

c. Die Einwirkung der Metalloxyde auf die Färbung der Smalte.

Die meisten Metalloxyde färben die Glasflüsse in eigenthümlicher Weise; es ist deshalb wohl eine der Färbung der Smalte

mehr oder weniger nachtheilige Einwirkung schon im voraus anzunehmen, wenn ausser Kobaltoxydul noch ein anderes Metalloxyd in den Glasfluss eintritt. —

Bei ordinäreren, d. h. mit geringeren Quantitaten Kobaltoxydulkalisilikat verbundenen Smalten können jedoch zuweilen beträchtliche Mengen anderer färbender Metalloxyde in den Glasfluss eintreten, ohne dass dadurch das Ansehen der Farbe bedeutend beeinträchtigt wird, obgleich man bei aufmerksamer Vergleichung auch hier schon deren Einwirkung wahrnimmt.

Feinere tiefer blau gefärbte Smalten erscheinen jedoch stets um so klarer, heller und angenehmer im Blau, je weniger fremde Metalloxyde oder Erden und Alkalien in den Gemengebestandtheilen anwesend sind, bei den feinsten Smalten ist es sogar unerlässliche Bedingung, dass alle fremden Stoffe aus ihrer Zusammensetzung entfernt bleiben.

Eisenoxydul und *Eisenoxyd* geben der Smalte einen schwärzlichgrünen, düstern Ton, welcher von der eigenthümlichen Färbung der Eisenoxydul- und Eisenoxydsilikate herrührt. — Ganz ordinäre Smalten können jedoch sehr starken Eisengehalt ohne Nachtheil besitzen, während ein selbst geringerer bei hochfärbigeren Sorten von entschiedenem Nachtheile ist.

Titansaures Eisenoxydoxydul färbt schon für sich die Glasflüsse blassblau, es ist also im Glasflusse geringer Smalten noch weniger nachtheilig als Eisenoxyd.

Manganoxyde können ebenfalls zu geringern Smalten ohne Nachtheil in starken Mengen zugesetzt werden; bessere Smalten werden jedoch dadurch *violet* getrübt.

Nickeloxydul muss als dem Farbenton der bessern Smalten höchst gefährlicher Körper angesehen werden. Es erzeugt einen in das Indigo und Violette fallenden Ton, welcher sich wesentlich von dem durch Natron, Kalk und Bittererde herrührenden unterscheidet.

Smalten, welche Nickeloxydul enthalten, sind zu feineren Glasuren, wenn solche ein *reines* Blau besitzen sollen, untauglich, selbst beim Appretiren des Leinens veranlassen sie einen dem geübten Auge wahrnehmbaren graulichen Schimmer.

Auch *Kupferoxydul, Zinkoxyd, Wismuth-* und *Antimonoxyde* beschmutzen den reinen Farbenton höherer Smaltemuster.

Bleioxyd ist der einzige Stoff, welcher dem Smalteglasflusse selbst in sehr grosser Menge zugesetzt werden kann, ohne dass dadurch die Reinheit der Farbe beeinträchtigt wird. — Die Smalte erhält durch dessen Aufnahme jedoch ein höheres Eigengewicht und sinkt rascher im Wasser zu Boden. Als Verdünnungs- und Flussmittel bei Glasuren ist es jedoch ganz unschädlich für die Färbung. —

d. *Verhalten der Smalte gegen Wasser, Säuren und Alkalien.*

Es ist schon oben erwähnt worden, dass die Smalte in Wasser lösliche Theile als wesentliche Bestandtheile enthalte. —

Während der Bereitung der Smalte beginnt schon, sobald das aus dem Schmelzofen gekellte Glas zu seiner Abkühlung in das Wasser geworfen wird, die Auflösung dieser Substanzen und nimmt mit der Zerkleinerung desselben im Verhältnisse der grösser werdenden Oberflächen beständig zu, so dass ein beträchtlicher Theil Wasserglas der Smalte auf ihrem Wege zur Vollendung entzogen wird. — Aber selbst die fertige Smalte enthält noch, wie oben nachgewiesen worden, einige Procente Wasserglas. Durch Auskochen mit Wasser kann ihr solches entzogen werden. —

Das Wasserglas scheint in Form einer gallertartigen Hülle die Smalte, namentlich die Eschelpartikelchen, zu umgeben und, ihr Volum vergrössernd, sie fähiger zu machen, im Wasser zu flottiren. Wenn man wenigstens in eine Eschelträbung, welche wochenlang der Ruhe überlassen ihren Gehalt an Smalte noch nicht zu Boden hat sinken lassen, Kalkwasser giesst, so schlagen sich augenblicklich alle, auch die feinsten Smaltekörnchen nieder, weil ihre Oberfläche mit einem dichteren Kalksilikate umhüllt wird. —

Säuren, ausser der Flusssäure, welche die Smalte zerlegt, lösen von ihren wesentlichen Bestandtheilen nur das Wasserglas auf und lassen sie sonst ganz unverändert.

Die Alkalien wirken auf verschiedene Weise auf die Smalte ein. — Feine Escheln werden von ihrem vierfachen Gewichte Aetzkali und Wasser, wenn sie damit anhaltend gekocht werden, zerlegt. Es löst sich das Kieselkali auf, das Kobaltoxydul

aber fällt als ein anfangs blaues, allmählich in schwarzes Oxyd übergehendes Pulver zu Boden.

Der Einwirkung des *Aetzkalkes* auf die Smalte ist vorher schon gedacht worden. Solche mit Kalkwasser gefällte Smalte setzt sich nie fest, sondern bleibt ein schlammiger Niederschlag, welcher getrocknet einen röthlichen Farbenstich zeigt.

Allen andern Reagentien, und auch der Einwirkung hoher Hitzgrade widersteht die Smalte vollkommen.

3. Von den im Handel verlangten Eigenschaften der Smalte und ihrer Prüfung.

Die von der Smalte geforderten Eigenschaften richten sich nach dem verschiedenen Gebrauche, zu welchem selbe dienen soll. Diese Abweichungen beziehen sich auf den Grad der Feinheit des Kornes und die Tiefe der Farbe, selbst zuweilen auf den Stich der Färbung. — Indessen giebt es aber auch Eigenschaften, welche eine jede gute Smalte besitzen muss; es sind dieses folgende:

1. Muss sie, sie mag nun fein oder grob sein, aus gleich dicken und gleich dunkelgefärbten Körnchen bestehen; es dürfen namentlich in den Eschelsorten weder gröbere Körnchen noch dunkler oder heller gefärbte, welche das Muster fleckig machen würden, vorkommen.

Zuweilen werden unter der Bezeichnung *Escheln-* oder *Waschblau*-Smalten in den Detailhandel gebracht, welche aus einer an sich guten feinen Eschelsorte bestehen, welche aber, um ihr ein dunkleres Ansehn zu ertheilen, mit einer kobaltärmern gröbern Couleursorte gemengt sind. —

Wird eine solche verfälschte Eschel im Wasser aufgespült, so fallen die gröberen Beimengungen schnell zu Boden und entgehen meist der Benutzung.

2. Gute Smalte muss sich wie feines Getreidemehl ballen und darf kein sandiges Pulver bilden.

3. Sie darf keine Knötchen oder Gries enthalten, was bei zu grossem Wasserglasgehalte der Fall sein wird, wodurch sie ebenfalls zur Verwendung für die Appretur des Leinens untauglich wird, indem dadurch blaue Flecke im Weisszeug hervorgebracht werden.

4. Dürfen keine fremdartigen Substanzen als Gyps, Sand, Schwerspath oder Ultramarin der Smalte beigemengt sein, weil diese eines Theils keine Farbe besitzen, andern Theils dadurch dass sie sich in die Gewebe festsetzen, die Wäsche verderben, bei der Anwendung der Smalte nachtheilig werden würden.

Bei weitem die meiste Smalte wird dazu verwendet, um an sich gelblich- oder röthlichweisse Stoffe dem Auge rein weiss erscheinen zu lassen. Die blaue Farbe der Smalte ist die Ergänzungsfarbe für diesen gelblich-weissen Ton. Man nennt diese Art des Verbrauches der Smalte „das Bläuen“ und dieses bezieht sich nicht nur auf Leinen, Wäsche, Weisszeug aller Art, auf Bleiweiss und andere weisse Farbstoffe, sondern selbst auf Meliszucker u. d. m.

Dazu muss die Smalte ein sehr feines Korn und einen in das Grüne neigenden Ton besitzen. Die Farbenhöhe richtet sich dabei je nach dem grössern oder geringern Grad von Weisse, den der zu bläuende Stoff an sich schon hat; denn ein nur kaum noch gelblich gefärbter Stoff, wird einen nur ganz schwachen blauen Ton, aber diesen vollkommen gleichmässig über seine ganze Fläche hin verbreitet erfordern, um rein weisses Licht zu reflectiren. Man darf für diesen Fall nur eine feine blassblaue Eschel verwenden und würde bei Appretur mit einem dunklern Blau ihn entweder blau färben oder doch fleckig machen. Zum Bläuen des Papieres wendet man wohl jetzt kaum noch Smalte an, da solche ihrer Schwere wegen sich dazu nicht gut eignet und längst durch Ultramarin ersetzt ist; beim Bläuen des Weisszeuges aber wird sie niemals durch irgend einen anderen Stoff ersetzt werden können und alle die, welche auf eine reingrundige Wäsche etwas halten, werden gern die etwas grössern Kosten aufwenden und auch fernerhin mit Smalte bläuen lassen. —

Auch als Tünche und zum Anstreichen von Wänden wird die Smalte vielfach benutzt und sie ist als ein glasartiger Körper sehr haltbar, widersteht der Einwirkung aller Einflüsse der Witterung und der Gasarten, denen Ultramarin alsbald unterliegt. Zum Anstrich mit Fuchs'schem Wasserglase ist sie besonders wohl geeignet.

Man wendet hierzu wie zum Bläuen gelblichen Kalkes oder

Gypses zum Weissen der Zimmerdecken gewöhnlich Couleursorten, also Smalten von mittelfeinem Korn an.

Mit Oel lässt sich Smalte nicht wohl anreiben und auftragen.

Für blaue Glasuren, sowohl auf Fayence als Steingut benutzt man meistens grobkörnige B und H Sorten, obgleich auch hier feinkörnigere vorzuziehen sein möchten. Man verlangt sie dazu meist ziemlich blau.

Zu feinen Porcellan- und Glasmalereien werden aber immer die feinsten und hochfarbigsten Smalten verwendet, welche dann namentlich sehr rein sein müssen. — Zarte Muster mit dünnen schmalen Rankenzeichnungen lassen sich jedoch der Leichtflüssigkeit der Smalte wegen damit auf Steingut und Porcellan nicht ausführen, hierzu bedient man sich besser der Kobaltoxyde.

Zur Prüfung der Smalte wendet man mehrere Methoden an.

1. *Das auf's Musterlegen.*

Durch Uebereinkommen hat jede Blaufarbenfabrik eine bestimmte Reihenfolge von Smalten als Grundmuster festgestellt und mit gewissen Zeichen belegt. Diese Muster unterscheiden sich nicht allein im Korn, sondern auch im Kobaltgehalte. Es hat zwar eine jede Fabrik ihre eigene Scala, alle aber bezeichnen nach derselben Ordnung etwa wie folgt:

FC heisst feine Couleur, ***FCB*** feine böhmische Couleur, ***FE*** feine Eschel, ***MC*** heisst mittelfeine Couleur, ***MCB*** mittelfeine böhmische Couleur, ***ME*** mittelfeine Eschel, ***OC*** heisst ordinaire Couleur, ***OCB*** ordinaire böhmische Couleur, ***OE*** ordinaire Eschel.

Es beziehen sich die Buchstaben ***F***, ***M*** und ***O*** mithin auf den Kobaltgehalt, ***C***, ***CB*** und ***E*** aber auf das Korn der Smalte. Um dunkler als ***F*** gefärbte, d. h. kobaltreichere Smalten zu bezeichnen, vervielfacht man das ***F*** z. B. ***FFFFC***, u. s. w. und zur Unterscheidung von kobaltärmern Sorten als ***OC*** schreibt man Zahlen als Exponenten hinter das Zeichen ***OC***, z. B. OC^2, OE^4 u. d., um anzudeuten, dass die Smalte $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ des Kobaltgehaltes von ***OC*** hat.

Durch das auf's Musterlegen beabsichtigt man nun eine Smalte mit dem Grundmuster einer Fabrik sowohl der Farbe als dem Korne nach zu vergleichen.

Schon durch den ersten Anblick wird man erkennen, ob die vorliegende Smalte zu einem gröbern oder feinern, dunklern oder hellern Grundmuster passt. Man nimmt dasjenige, welchem sie am ähnlichsten erscheint, drückt mit einer Spachtel oder einem Messer dessen Oberfläche eben, legt darauf eine etwa erbsengrosse Parthie des zu vergleichenden Musters und drückt solche vollkommen in die vorher gebildete Ebene ein. Man erkennt nun leicht, ob die zu prüfende Smalte mit dem gewählten Grundmuster an Farbe, Ton, (Stich) und Korn übereinstimmt oder nicht. Hat man ein nahe übereinstimmendes Grundmuster gefunden, so bereitet man auch auf die zu vergleichende Smalte eine ebene Fläche und drückt erbsengros vom Grundmuster hinein, um auch hier die Uebereinstimmung oder etwaige kleine Abweichungen zu beurtheilen. — Das Korn untersucht man dabei mit einer guten Lupe.

Bei dieser Probe muss jedoch der Feuchtigkeitsgehalt der beiden zu vergleichenden Smalten gleich gross sein, denn feuchte Smalte erscheint dunkler gefärbt als trockne. Werden die beiden Smalten einige Zeit, 6—8 Stunden z. B., an einem etwas feuchten Orte offen neben einander gelegt, so werden sie gleiche hygroskopische Feuchtigkeitsgrade besitzen.

Die Vergleichung geschieht am besten in einem hellen, nicht direct von der Sonne beschienenen Zimmer in reflectirtem Lichte.

Um die Smalte in Beziehung auf etwa beigemengten Gries zu untersuchen, streicht man eine Messerspitze voll mit dem Finger über ein glattes Papier, wobei man den Gries sogleich fühlt. —

2. *Die Wasserprobe.*

Weil man auf dem Muster nicht leicht zu beurtheilen vermag, ob die Feinheit der Eschelkörnchen übereinstimme, so wendet man zur fernern Prüfung die Wasserprobe an.

Es werden dazu von den zu vergleichenden Escheln gleiche Maasstheile, etwa ein Nähhut voll in gleich grosse Spitzgläser (Champagnergläser) gegeben, mit gleich viel reinem Wasser übergossen und tüchtig aufgerührt. Es ist an der dickern Trübung schon leicht der grössere Gehalt an feinerem Mehle zu erkennen; die gröbere Smalte wird sich aber auch schneller zu Boden setzen als die feinere.

Bei dieser Probe erkennt man ausserdem, ob eine Smalte Gries enthält oder durch Schwerspath, Gyps u. d. g. verunreinigt ist.

3. *Die Probe mit Säure.*

Da zuweilen unter der Bezeichnung Smalte, Gemenge von Ultramarin mit Smalte oder gar nur mit Thon oder einem andern weissen Stoffe in den Handel gebracht werden, so ist es nothwendig, ein Mittel zur Erkennung solcher Verfälschungen zu besitzen.

Sobald man glaubt, eine solcher Weise gefälschte Smalte vor sich zu haben, nimmt man von ihr und dem ähnlichsten Grundmuster gleiche Mengen in zwei Spitzgläser, und übergiesst sie mit *schwacher Salzsäure;* das Ultramarin wird dadurch zerstört und man erkennt nun, wenn man die Proben in gleichviel Wasser aufspühlt, an der Farbe die Art der Verfälschung.

XI.

Ueber die Extraction des Goldes aus göldischen Erzen durch Chlorwasser.

Von

Theodor Richter.

Die Benutzung von Chlorwasser zur Extraction des Goldes aus armen göldischen Erzen wurde zuerst im Jahre 1848 von Plattner in Freiberg vorgeschlagen, nachdem derselbe durch Versuche im Kleinen sich hinlänglich von der Anwendbarkeit dieser Methode überzeug thatte. Plattner stellte diese Versuche mit Arsenikabbränden von Reichenstein in Schlesien an, von welchen er eine kleine Quantität durch die Güte des damals auf der Freiberger Bergacademie studirenden Herrn Websky erhalten hatte. Da diese Abbrände wegen ihres zu geringen Goldgehaltes, (derselbe soll nämlich im Ctr. $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{12}$ Lth. betragen) durch den Schmelzprocess nicht mit Erfolg entgoldet werden können, so war es von Wichtigkeit, ein Verfahren auszumitteln, diesen Rückständen, welche sich seit Jahren in Rei-

chenstein angehäuft haben und noch anhäufen, auf eine schnelle und dabei verhältnissmässig wohlfeile Weise ihren Gehalt an Gold zu entziehen.

Nachdem sich Plattner durch eine qualitative Untersuchung überzeugt hatte, dass die Abbrände hauptsächlich aus einem Gemenge von Eisenoxyd, Eisenoxydoxydul und basisch arsensaurem Eisenoxyd bestanden, behandelte er dieselben ohne Vorbereitung in einem geräumigen Glaskolben mit frisch bereitetem Chlorwasser und es gelang ihm aus 1 Ctr. dieser Abbrände beim ersten Versuche $\frac{1}{16}$ Lth., beim zweiten aber reichlich $\frac{1}{12}$ Lth. Gold zu extrahiren.

Unter diesen Versuchen müssen diejenigen verstanden werden, welche Bd. XLVIII dieses Journales, in dem Aufsatze: „Entgoldungsversuche der Reichensteiner Arsenikabbrände" Seite 68 beiläufig angedeutet sind, dass nämlich auch in Freiberg derartige Entgoldungsversuche angestellt worden seien. Eben diese Versuche in Freiberg, deren günstiges Resultat Herr Websky damals auf den Wunsch Plattner's der betreffenden Oberbehörde mittheilte, sind die Veranlassung gewesen, dass man überhaupt in Reichenstein und an andern Orten, ähnliche in grösserm Maassstabe später anstellte, und sich von der Zweckmässigkeit der von Plattner angegebenen Methode überzeugen konnte. Namentlich ist durch die zu Reichenstein längere Zeit und in Bezug auf die Ausführbarkeit dieser Methode im Grossen jedenfalls sehr gründlich durchgeführten Versuche, evident nachgewiesen worden, dass die Entgoldung dieser Rückstände auf die angeführte Weise mit einem verhältnissmässigen Gewinn stattfinden kann.

Seit den ersten Versuchen Plattner's sind in dessen Laboratorium, sowohl von ihm selbst, als auch vom Verfasser dieses Aufsatzes, dieselben mehrfach wiederholt, und die Anwendung dieser Methode auf verschiedene goldführende Erze und zwar vorzugsweise Schwefelkiese, versucht worden. Dabei hat sich ergeben, dass ausserordentlich viel von der, mit dergl. Erzen vorher vorzunehmenden Röstung, die bei den soeben erwähnten Versuchen in einem kleinen Flammenofen vorgenommen wurde, abhängt. Geschah das Rösten nicht vollständig, so dass noch unzersetzte Theilchen von Schwefelmetallen vorhanden waren, so verschwand bald nach dem Aufgiessen von Chlor-

wasser, in Folge der Bildung von Chlorschwefel und Chlormetallen, der Geruch nach Chlor, und in der abfiltrirten Flüssigkeit war höchstens eine Spur von Gold zu entdecken. Namentlich war dies bei solchen Kiesen der Fall, die nicht wenig Zinkblende enthalten möchten; denn in der Flüssigkeit liess sich dann Zink in ziemlich grosser Menge nachweisen.

Die Entgoldung solcher Erze, in denen das Gold in metallischem Zustande, und zwar in feinen Flittern eingesprengt vorkommt, wie namentlich in Quarz, in dem sogenannten Goldsand etc., erfolgt ohne Schwierigkeiten: nur muss, wenn dergleichen Erze sehr fest sind, bei dem Pochen derselben darauf Rücksicht genommen werden, dass durch die zum Pochen angewendeten eisernen Stempel u. dergl. das Erzmehl nicht mit zu viel Eisentheilchen verunreinigt werde, von denen ebenfalls eine entsprechende Menge Chlor sofort absorbirt wird; in solchen Fällen müsste das gepochte Erz vor der Entgoldung einem hinreichend lange fortgesetzten schwachen Glühen bei Luftzutritt unterworfen werden, um das Eisen vollständig zu oxydiren, ohne jedoch die Goldflitterchen zum Schmelzen zu bringen.

Eigenthümliche Schwierigkeiten konnten sich bei Anwendung dieser Methode im Grossen, in Bezug auf die Beschaffenheit der Gefässe, in denen die Entgoldung vorgenommen werden sollte, einstellen, da die Benutzung von blossem Holze oder von Metall hierzu vermieden werden musste. Man bediente sich daher in Reichenstein, und zwar mit glücklichem Erfolge, irdener Zuckerhutformen; ob dasselbe zur Zeit noch stattfindet, ist dem Verfasser dieses unbekannt. Diese Formen fassten ¼ Ctr. Abbrände, und die Entgoldung fand mittelst der Verdrängungsmethode statt.

Dergleichen Gefässe behalten indess immer den Nachtheil dass sie zerbrechlich sind und ihr Fassungsraum ein verhältnissmässig geringer ist. Zu den Versuchen, die in neuerer Zeit im Kleinen in Freiberg gemacht wurden, liess Plattner ein Gefäss von Holz anfertigen, nach Art der Auslaugbottiche bei der Augustin'schen Entsilberungsmethode. Am Boden dieses Gefässes liegt ein hölzernes Kreuz, und auf diesem eine hölzerne, durchlöcherte Scheibe. Das Innere des Fässchens aber ist gut ausgepicht, und ebenso sind Kreuz und Scheibe mit Pech überzogen. Auf der erwähnten Scheibe befindet sich eine, als

Filter dienende ½ Zoll hohe Lage reiner Quarzstückchen, deren Zwischenräume und Oberfläche durch groben Quarzsand ausgefüllt und geebnet sind. Unmittelbar auf die Quarzsandlage wird das zu entgoldende Erz geschüttet, und auf dessen Oberfläche wiederum eine hölzerne Scheibe, die ebenfalls durchlöchert und gut mit Pech überzogen ist, gelegt. Unten am Boden des Gefässes endlich, wo das Kreuz liegt, befindet sich ein gläserner Hahn zum Ablassen der Flüssigkeit.

Das Chlorwasser wird auf jene an der Oberfläche des Erzes liegende Scheibe gegossen, damit es sich gleichförmig über das Erz verbreitet, und dasselbe zugleich durchdringt. Sobald die Flüssigkeit durch den Hahn abzufliessen beginnt, und sich keine Luftblasen mehr zeigen, wird derselbe geschlossen und das Chlorwasser beliebig lange Zeit mit dem Erze in Berührung gelassen, während der Zeit aber das Gefäss mit einem, an der untern Seite mit Pech überzogenen Holzdeckel bedeckt gehalten. Die Flüssigkeit läuft beim Ablassen schnell und vollkommen klar durch, und kann, sobald sie noch stark nach Chlor riecht, behufs einer grössern Concentration ein- oder mehrmals zurückgegossen werden. Differenzen in Bezug auf das Ausbringen an Gold bei Anwendung dieses Gefässes, im Gegensatz zu gläsernen oder irdenen Gefässen, haben sich nicht ergeben. Auch ist eine nachtheilige Einwirkung des Chlorwassers auf dieses Gefäss bis jetzt nicht wahrzunehmen gewesen, so dass also zu erwarten steht, eine solche Einrichtung — vielleicht mit einigen Abänderungen — werde sich ebenfalls im Grossen bewähren.

Die Ausfällung des Goldes aus seiner Auflösung geschah bei diesen Versuchen durch eine Auflösung von Eisenvitriol, wozu jedoch das in der goldhaltigen Flüssigkeit im Ueberschuss vorhandene Chlor erst durch Wärme entfernt wurde. Ob sich im Grossen vielleicht ebenfalls Cementkupfer mit Vortheil anwenden lassen würde, wie zur Ausfällung des Silbers bei der Augustin'schen Extractionsmethode, oder ob sich andere, das Gold reducirende Mittel, noch zweckmässiger zeigen dürften, darüber lässt sich erst bei Versuchen in grösserem Maassstabe urtheilen.

XII.
Ueber den amorphen Phosphor.

Von

A. Schrötter.

(Compt. rend. XXXI, 138.)

In einer frühern Abhandlung über den amorphen Phosphor habe ich nachzuweisen gesucht, unter welchen Umständen der gewöhnliche, d. h. der krystallisirte Phosphor in den amorphen Zustand übergeht, ich habe darin ferner seine Eigenschaften beschrieben, sowie sein Verhalten zu andern Körpern. Die Genauigkeit meiner Beobachtungen und meiner Schlussfolgerungen ist in Zweifel gezogen worden, weil eines Theils der amorphe Phosphor die grösste Aehnlichkeit mit dem Phosphoroxyd zeigt, andern Theils der Unterschied zwischen beiden Modificationen des Phosphors ein ausserordentlich grosser ist, welcher Unterschied bis zu einem solchen Grade noch bei keinem andern einfachen Körper beobachtet worden ist. Diese Zweifel setzten mich um so weniger in Erstaunen, als ich selbst gegen meine eigenen Versuche Misstrauen hegte, obgleich ich durch unbestreitbare Thatsachen bewiesen zu haben glaube, dass der von mir dargestellte Körper keine neue Verbindung des Phosphors, sondern nur Phosphor allein in einer neuen Gestalt war. Dumas war der erste, der die Genauigkeit meiner Versuche und der daraus gezogenen Schlüsse anerkannte. Zu gleicher Zeit wurden meine Versuche in dem Giessner Laboratorium und zwar mit gleichen Resultaten wiederholt. In England, wo meine Arbeit kurz vor meiner Ankunft bekannt geworden war, waren Faraday, Graham, Hofmann, Müller, Percy etc. bei meinen Versuchen gegenwärtig, und wenn, wie ich zu hoffen Ursache habe, der amorphe Phosphor ein gewöhnlicher Handelsartikel geworden sein wird, dürfte Niemand mehr die Richtigkeit meiner Entdeckung in Frage stellen.

Bis jetzt hatte ich diese Modification des Phosphors unter keiner andern Form, als unter der eines feinen, hell- oder dunkelrothen Pulvers, dessen Farbe von dem Grade der Feinheit abhängig war, darstellen können. Bei den zahlreichen

Veränderungen des Verfahrens erhielt ich diesen Körper zuweilen in harten Rinden, die sich übrigens, was das Ansehen anbelangt, sehr wenig von dem übrigen Phosphor unterscheiden und nur an denjenigen Stellen, die mit dem Glas in Berührung gewesen waren, deutlichen Glasglanz zeigten. Diese Erscheinung, jedenfalls nur Contactwirkung, gehört dem amorphen Phosphor nicht an. Der Umstand indess, dass diese Rinden eine dunklere Farbe zeigten als der pulverförmige Phosphor, veranlasste mich zu einigen Versuchen, um die Natur dieser Rinden zu ermitteln. Zu diesem Zwecke setzte ich gewöhnlichen Phosphor einer Temperatur aus, die derjenigen, bei welcher er sich von Neuem umwandelte, so nahe als möglich lag. Nach Verlauf einer ziemlich langen Zeit, ungefähr nach acht Tagen, erhielt ich ihn unter folgender Form.

Ich war von der Ansicht ausgegangen, dass, wenn es je gelingen sollte, den amorphen Phosphor in cohärenter Form darzustellen, es sehr wahrscheinlich auf diesem Wege gelingen würde. Meine Vermuthung wurde nicht getäuscht, denn nach Beendigung des Versuchs zeigte sich der Phosphor in eine vollkommen cohärente, rothbraune Masse verwandelt, die auf dem Bruche einen schwarzen und unvollkommenen Metallglanz zeigte. Der Bruch war entschieden muschlig und unregelmässig, und zeigte spitze Winkel und dünne Rinden. Das Innere der Masse zeigt dieselbe rothe Farbe wie der gepulverte Phosphor, so dass, abgesehen von der fasrigen Structur, die grösste Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften dieses Phosphors mit dem Blutstein stattfindet.

Die Härte des cohärenten amorphen Phosphors ist beträchtlich, sie ist 3,5 und steht folglich in der Mitte zwischen der des Kalkspathes und der des Flussspathes. Das specifische Gewicht desselben ist bei 17°2,089, also genau dasselbe, was Böttger für den gewöhnlichen Phosphor gefunden hat. Diese Coïncidenz ist indess nur als eine zufällige zu betrachten, da die Zahl, welche dieses specifische Gewicht ausdrückt, obgleich an sich vollkommen richtig, nicht der Ausdruck der wirklichen Dichte ist. Die zur Bestimmung des specifischen Gewichtes angewendeten Stücke enthalten noch 0,2 bis 0,3 p. C. gewöhnlichen Phosphor, ein Umstand, der nothwendigerweise auf das wahre specifische Gewicht von Einfluss sein muss. Und in der

That zeigen Stücke von amorphem Phosphor, die längere Zeit der Wärme ausgesetzt waren und also in Folge dessen weniger gewöhnlichen Phosphor enthalten, bei 17° Grad ein specifisches Gewicht von 2,106.

In meiner ersten Abhandlung stützte ich mich, um nachzuweisen, dass durch Licht oder Wärme umgewandelter Phosphor amorph werde, allein darauf, dass dieses Pulver sowohl dem unbewaffneten Auge, als auch unter dem stärksten Mikroskop betrachtet, dasselbe Aussehn zeigt. Jetzt aber findet meine Ansicht durch die dargestellte cohärente Masse die vollkommenste Bestätigung, denn dieselbe zeigt beim Zerbrechen durchaus nichts Krystallinisches und überhaupt keine Eigenschaften, die man bis jetzt bei krystallisirten Körpern beobachtet hat. Daraus muss man auf den amorphen Zustand dieses Phosphors schliessen. Es giebt demnach jetzt octaëdrischen Phosphor und amorphen, ebenso wie es octaëdrische und amorphe Kohlenstoffe, die Graphitmodificationen nicht mitgerechnet, giebt.

Ich brauche wohl kaum noch zu bemerken, dass der cohärente amorphe Phosphor, so weit ich es bis jezt nachweisen konnte, in chemischer Beziehung sich durchaus wie der pulverförmige verhält. Ich muss jedoch hervorheben, dass eine geringe Menge beigemengten gewöhnlichen Phosphors zu einigen Phänomenen Veranlassung giebt, die berücksichtigt werden müssen, da dieselben ausserdem zu Irrthümern Veranlassung geben könnten. Wenn man ein Stück cohärenten Phosphor zerbricht, so geschieht es häufig, dass derselbe sich entzündet; die mit rother Lichtentwicklung begleitete Verbrennung pflanzt sich allmählich fort und bewirkt endlich ein Zerbersten der Masse. Der brennende Phosphor kann durch Wasser gelöscht werden. Wenn man die Masse unter Wasser pulvert und das zum grössten Theile vermittelst eines Filters vom Wasser befreite Pulver an der Luft aufbewahrt, so tritt sehr bald eine saure Reaction ein. Wenn man das Pulver erhitzt, so entzündet es sich oft, ehe die Temperatur 100° erreicht hat. Im Dunkeln leuchtet es und verbindet sich mit dem Chlor unter Feuererscheinung. Alle diese Erscheinungen rühren indess, wie ich auch schon angegeben habe, nicht vom amorphen Phosphor, sondern von dem beigemengten gewöhnlichen Phosphor her. Durch diese Thatsachen könnte man zu der Annahme veranlasst werden,

dass der amorphe Phosphor allmählich wieder in den gewöhnlichen übergeht; dem ist aber nicht so, wenigstens habe ich in einem Zeitraume von 3½ Jahren nichts davon bemerkt. Auf meinem Arbeitstische befindet sich ein Filter mit in sehr kleine Stücke zerbrochenem amorphen Phosphor, der seit länger als einem Jahre den Einflüssen der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist. Ich befeuchte denselben von Zeit zu Zeit, er trocknet ein und doch nimmt der Phosphor weder eine saure Reaction, noch irgend einen Geruch an. Jedermann hält dieses Pulver für gepulvertes Eisenoxyd.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass ich seit der Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung, durch theilweise Veränderung der Bedingungen, die wichtigsten der Resultate von Neuem erlangt habe, obgleich von den zuerst erhaltenen weder etwas hinwegzunehmen, noch zu denselben etwas hinzuzufügen ist. Endlich erwähne ich noch eines Umstandes, der eigentlich nicht zur Sache gehört. Ich habe mich überzeugt, dass der Phosphor das Wasser zu zersetzen im Stande ist und dass dies schon bei einer Temperatur von 250—260° der Fall ist. Wenn man feuchten Phosphor in ein an beiden Seiten zugeschmolzenes Glasrohr bringt und dasselbe einige Zeit lang der erwähnten Temperatur aussetzt, so erhält man beim Zerbrechen der Röhre einen Phosphorwasserstoff, welchem H_2P von Paul Thenard beigemengt ist, und der sich von selbst entzündet. Früher hatte man schon die Zersetzung des Wassers durch Phosphor unter dem Einflusse des Lichtes angenommen, um durch die entstehende rothe Farbe die Bildung des Phosphoroxyds erklären zu können. Aus den angeführten Thatsachen geht aber hervor, dass diese Umwandlung nicht von der Gegenwart des Wassers abhängt, dass aber letzteres in der That bei nicht sehr hoher Temperatur durch den Phosphor zersetzt wird.

XIII.
Ueber die Verbindungen des Jods mit dem Phosphor.

Von

B. Corenwinder.

(Compt. rend. XXXI, 172.)

Die Verbindungen des Jods mit dem Phosphor sind bis jetzt noch nicht bekannt, da sie noch nicht in genau bestimmten Verhältnissen und in krystallinischer Form erhalten werden konnten.

Es giebt jedoch ein Verfahren, vermittelst dessen diese Verbindungen unter den erwähnten Bedingungen dargestellt werden können. Es besteht darin, den Phosphor und das Jod nach und nach in Schwefelkohlenstoff zu lösen und die Lösung stark abzukühlen. Alsbald scheiden sich Krystalle von Jodphosphor aus, deren Zusammensetzung von den angewendeten Quantitäten abhängig ist.

Operirt man z. B. mit zwei Aequivalenten Jod und einem Aequivalent Phosphor, so erhält man grosse prismatische Krystalle von orangerother Farbe, welche bei der Analyse die Zusammensetzung J_2P zeigen. Es ist dies Phosphorjodür. Diese Verbindung schmilzt ungefähr bei 110°, verändert sich an der Luft und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur. Sie lässt sich mit Vortheil zur Darstellung der Jodwasserstoffsäure anwenden.

Nimmt man auf drei Aequivalente Jod ein Aequivalent Phosphor und dampft die Lösung ab, so erhält man schön dunkelroth gefärbte Krystalle, welche das Ansehn von hexagonalen Tafeln haben. Die Flüssigkeit muss hierbei mit einem Gemenge von Kochsalz und Eis abgekühlt werden. Wenn die Krystalle durch Destillation von allem anhängenden Schwefelkohlenstoff befreit worden sind, so geben dieselben durch Schmelzen eine Masse, aus welcher durch Schmelzen lange Prismen anschiessen. Diese Verbindung ist das Phosphorjodid; sie schmilzt ungefähr bei 55°, zersetzt sich in Berührung mit Wasser und giebt ebenfalls Jodwasserstoffsäure, wenn sie mit einer kleinen Menge Wasser erhitzt wird.

Operirt man mit Quantitäten in dem Verhältniss von einem Aequivalent Phosphor auf ein Aequivalent Jod, so erhält man Krystalle von Phosphorjodür und in der Mutterlauge ist überschüssiger Phosphor enthalten.

Bei Anwendung von fünf Aequivalenten Jod auf zwei Aequivalente Phosphor krystallisirt zuerst Phosphorjodür und dann Phosphorjodid, was durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann.



$$5J + 2P = J_2P + J_3P.$$

Mit vier und selbst mit fünf Aequivalenten Jod auf ein Aequivalent Phosphor setzt sich zuerst Jod und darauf Phosphorjodid J_3P ab. Durch die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs als Lösungsmittel gelang es mir, Krystalle anderer Verbindungen, wie von Chlorphosphor, Schwefelphosphor u. s. w., zu erhalten. Von diesen wird in einer demnächst zu veröffentlichenden Abhandlung die Rede sein.

XIV.

Ueber die Einwirkung der Basen auf einige Salze, namentlich auf die arsenigsauren.

Von

Alvaro Reynoso.

(Compt. rend. XXXI, 68.)

Gewöhnlich nimmt man an, dass, wenn man ein Salz, dessen Oxyd unlöslich ist, mit einer alkalischen Lösung behandelt, dieses Oxyd gefällt wird, es müsste denn das Oxyd in überschüssigem Alkali löslich sein.

Beim Studium der Einwirkung des Kalis und des Natrons auf die arsenigsauren Salze, beobachtete ich einige Thatsachen, die, wenn sie auch nicht der obenangeführten allgemeinen Annahme widersprechen, doch mindestens darthun, dass die Fällungserscheinung zuweilen in einem genauen Zusammenhange mit der Natur des über dem Niederschlage befindlichen Salzes

ist, so dass in einzelnen Fällen dieses Salz die Löslichkeit des Oxydes bewirken kann.

So sind z. B. die Oxyde des Kupfers, des Urans, des Kobalts, des Nickels, des Silbers, des Quecksilbers und das Eisenoxyd in Kali und Natron unlöslich, wenn man diese beiden letztern Basen in die arsenigsauren Salze der ersteren Basen giesst. Der Theorie nach müsste Fällung von unlöslichem Oxyd und Bildung von arsenigsaurem Kali oder Natron stattfinden, ohne dass überschüssiges Kali auf das Oxyd einwirke. Ich habe jedoch gefunden, dass die arsenigsauren Salze aller dieser Oxyde in Kali vollständig löslich sind, obgleich die Oxyde dieser Salze sich darin als unlöslich erweisen.

Arsenigsaures Eisenoxyd ist in Kali leicht löslich.

Die Lösung von arsenigsaurem Kupferoxyd ist blau, nach einiger Zeit aber zersetzt sie sich in Kupferoxydul, das sich ausscheidet, während das arsenigsaure Kali in arseniksaures übergeht.

Eine Lösung von arsenigsaurem Kupferoxyd wird fast augenblicklich zersetzt. Die Lösung des Silbersalzes ist farblos und zersetzt sich sehr langsam unter Abscheidung von pulverförmigem metallischen Silber. Diese Lösung wird durch Chlornatrium nicht gefällt, im Gegentheile, löst sich das in Kali unlösliche Chlorsilber sehr leicht auf Zusatz von arsenigsaurem Kali auf. Ich benutzte diese beiden Eigenschaften des arsenigsauren Silberoxyds, um die Reduction der Palladiumsalze vermittelst Silber zu bewerkstelligen. Der Versuch wird auf folgende Weise ausgeführt. Zu einer Lösung von arsenigsaurem Silberoxyd in Kali setzt man Chlorpalladium, welches man im Voraus mit arsenigsaurem Kali versetzt hat.

Sehr bald bildet sich ein schwarzer, pulverförmiger Niederschlag, der aus Silber und Palladium besteht. Chlorplatin wird noch schneller als Chlorpalladium reducirt. Es ist bemerkenswerth, dass bei diesen Reactionen das arsenigsaure Silberoxyd sich schneller zersetzt, als wenn es allein vorhanden ist.

Die arsenigsauren Salze des Kobalts, Nickels und Urans lösen sich in Kali und Natron nur *in statu nascenti* auf. Zu diesem Zwecke muss man eine Lösung von arsenigsaurem Kali mit einem grossen Ueberschuss von Kali anwenden, und in diese Lösung ein lösliches Kobalt-, Nickel- oder Uransalz giessen.

Diese Reactionen erklären sich leicht durch die Annahme, dass das arsenigsaure Kali mit der Verbindung des Kalis mit den Oxyden ein Doppelsalz bilden kann, und dass dadurch die Lösung bewirkt wird. Lässt man Kali auf ein unlösliches Salz einwirken, dessen Oxyd selbst im überschüssigen Kali löslich ist, so kann die Lösung nur in Folge der Bildung eines löslichen Doppelsalzes stattfinden. So habe ich z. B. nachgewiesen, dass das arsenigsaure Bleioxyd in Kali unlöslich ist. Der Beweis, dass diese Reactionen von der Natur des entstandenen Salzes abhängig sind, liegt darin, dass das arsenigsaure Bleioxyd in Kali unlöslich, leicht löslich aber in Natron ist.

Giesst man Kali in ein unlösliches Salz, so bemächtigt sich das Kali zuerst der Säure und das freigewordene Oxyd kann seiner Unlöslichkeit wegen keinen Einfluss auf das entstandene Salz ausüben; setzt man aber überschüssiges Kali hinzu und ist das Oxyd darin löslich, so kann die Verbindung dieses Oxydes mit dem Kali sich mit dem darüberstehenden Salze verbinden und es entstehen zwei lösliche Salze, aus denen sich, da bei ihrer Zersetzung ein unlösliches Salz entsteht, die ursprünglichen Salze regeneriren. Dieser Fall ist jedoch sehr selten, denn die Erfahrung hat gelehrt, dass fast alle Kalisalze die Eigenschaft haben, mit den in Kali löslichen Oxyden ein lösliches Doppelsalz zu bilden. In Bezug auf das Ammoniak habe ich die Lösung des arsenigsauren Eisenoxydes nachgewiesen.

Bei der Einwirkung von Kali auf unlösliche Salze sind demnach vier Fälle möglich:

1. Bei gewissen Oxyden, die im freien Znstande in Kali löslich sind und mit allen Kalisalzen lösliche Doppelsalze bilden können, kann man die Lösung unter allen Umständen beobachten.

2. Einige in Kali lösliche Oxyde bilden in Kali unlösliche Salze, wenn die Säure nicht fähig ist, mit der Verbindung des Oxyds mit dem Kali ein Doppelsalz zu bilden.

3. Einige in Kali lösliche Oxyde können jedoch ein lösliches Doppelsalz bilden und sich folglich, mit überschüssigem Kali *in statu nascenti* zusammengebracht, bei Gegenwart von Kalisalzen, mit denen sie sich verbinden können, auflösen.

4. Wenn das Oxyd in Alkalien unlöslich ist, so wird es gefällt, ohne sich wieder zu lösen, wenn es mit überschüssiger

alkalischer Base behandelt wird. Dieser letztere Fall findet statt, wenn das gefällte Oxyd kein lösliches Doppelsalz bilden kann.

XV.

Ueber ein neues Verfahren, das Zinn quantitativ zu bestimmen.

Von

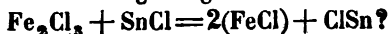
Ch. Mène.

(*Compt. rend.* XXXI, 82.)

Bisher hat man bei chemischen Untersuchungen das Zinn stets als Zinnoxyd bestimmt. Die ausserordentliche Sorgfalt, die man bei dieser Bestimmung anwenden muss, die zur Darstellung, zum Auswaschen und zum Trocknen des Zinnoxydes erforderliche Zeit, verbunden mit der unvermeidlichen Ungenauigkeit dieses Verfahrens, bieten bei den Analysen dieses Metalles oft unübersteigbare Schwierigkeiten dar.

Ich habe mit Erfolg eine andere Methode der Zinnbestimmung angewendet, welche auf die Anwendung einer titrirten Flüssigkeit basirt ist; diese Methode ist einfach, schnell und genauer als jede andere.

Das Princip meiner Methode gründet sich auf die Eigenschaft des Zinnchlorürs, das Chlor jeder Verbindung zu entziehen, der diesen Körper abzugeben vermag. Wenn man eine Lösung von Eisenchlorid, eines gelbroth gefärbten Salzes in eine Lösung des vollkommen farblosen Zinnchlorürs giesst, so giebt das Eisensalz ein Aequivalent Chlor ab und das Zinnsalz wird in Chlorid verwandelt, während das erstere als ebenfalls farbloses Eisenchlorür in der Flüssigkeit gelöst bleibt.



$$Fe_2Cl_3 + SnCl = 2(FeCl) + ClSn?$$

Die Entfärbung des Eisensalzes wird demnach so lange stattfinden, als das Zinnsalz noch Chlor bedarf; sobald aber das Chlorür vollständig in Chlorid umgewandelt ist, reicht der kleinste Tropfen einer Lösung des Eisensalzes hin, die Probe-

Flüssigkeit zu färben, wodurch das Ende der Operation angezeigt wird. War die Lösung des Eisenchlorids titrirt, so erfährt man die Menge des Zinns.

Die Methode der Analyse selbst ist bereits so bekannt, dass ich keine weiteren Details, als die auf die Bestimmung des Zinnes bezüglichen zu geben brauche. Zu diesem Zwecke bringt man in einen Kolben von ungefähr ½ Liter Capacität, 1—2 Grm. der zu analysirenden Substanz, mit einem Gemenge aus 1 Theil Salpetersäure und 6 Th. Chlorwasserstoffsäure und erhitzt bis zum Sieden oder vielmehr so lange, bis die Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint und nach Chlor riecht. Das Zinn befindet sich in der Flüssigkeit als Chlorid. Darauf bringt man in den Ballon Zink, bis die Flüssigkeit hell und farblos geworden ist. Bei seiner Lösung verwandelt das Zink das Zinnchlorid in Chlorür, d. h. das Zinn würde metallisch gefällt werden, wenn nicht überschüssige Chlorwasserstoffsäure vorhanden wäre, welche das Zinn sogleich bei seinem Ausscheiden löst. Darauf giesst man vermittelst einer graduirten Bürette die titrirte Lösung des Eisenchlorids in die Flüssigkeit bis zur bestimmten Färbung und bestimmt dann durch einfache Proportionsrechnung die Menge des Zinns.

Es ist anzurathen, zu der zu untersuchenden Flüssigkeit etwas Wasser zu setzen, besonders wenn man mit kupferhaltigen Legirungen operirt.

Wenn eine Zinnlegirung Kupfer, Blei u. s. w. enthält, d. h. Metalle, die durch Chlorwasserstoffsäure wenig oder gar nicht angreifbar sind, so entfärbt das Zink wie vorher die Flüssigkeit und fällt alle die fremden Metalle im metallischen Zustande. Dieselben setzen sich am Boden des Gefässes ab und sind auf den Gang der Methode ohne allen Einfluss. Sind dagegen Metalle vorhanden, die sich durch Chlorwasserstoffsäure auflösen, wie z. B. Eisen, so bleiben diese in der Flüssigkeit als Chlorüre und hindern auf keinerlei Weise, weil ihre Verwandtschaft zum Chlor weit geringer ist, als die des Zinns und des Eisenchlorids zu dem Chlor.

Nur das Arsenik macht eine Ausnahme, daher muss eine arsenikhaltige Zinnlegirung einer vorläufigen Operation unterworfen werden. Man braucht nur die Legirung längere Zeit in einem mit Kohle ausgefütterten Thontiegel einige Zeit zu erhitzen,

wodurch das Arsenik verflüchtigt wird; die zurückbleibende Legirung löst sich dann leicht in dem erwähnten Säuregemisch.

Die Erdbasen, wie Kalk, Baryt, Thonerde, sind auf das Gelingen der Analyse ohne Einfluss.

Schliesslich gebe ich ein kurzes und bequemes Verfahren an, sich Eisenchlorid zu verschaffen, denn es ist in der That wichtig, ein Salz anzuwenden, welches keine Spur von freier Salpetersäure enthält, da dieselbe, bei der Analyse von Zinnlegirungen, auf die anderen Metalle einwirken und sie höher oxydiren würde. Zur Darstellung von Eisenchlorid, bediene ich mich mit Vortheil des Eisenoxydes oder besser des Colcothars, den ich ungefähr 10 Minuten lang mit reiner Chlorwasserstoffsäure sieden lasse und die Flüssigkeit unmittelbar darauf filtrire.

Diese Flüssigkeit verändert sich nicht und lässt sich aufbewahren. Das Eisenchlorid kann durch Abkühlen und Concentration krystallisirt erhalten werden, der dabei stattfindende Verlust, veränderliche und zufällige Producte, und hauptsächlich das Unpraktische des Verfahrens, veranlassen mich, von der Anwendung des krystallisirten Salzes abzurathen.

XVI.

Ueber die Krystallform der rhomboëdrischen Metalle.

Von

G. Rose.

(Nachträgl. Bemerkungen zu der Abhandlung XLIX, 158.)

Vom *Tellur* hatte der Verf. Gelegenheit noch einige kleine Krystalle zu untersuchen, die sich durch freiwillige Zersetzung einer Auflösung von Tellurkalium in Wasser gebildet hatten, und auf welche er von Herrn Mittscherlich aufmerksam gemacht war, der ihm einige Krystallchen gegeben, welche er selbst von Herrn Wöhler erhalten hatte; die Krystalle waren sehr klein und nadelförmig, liessen sich aber doch noch mit ziemlicher Genauigkeit messen. Sie bildeten Combinationen eines regulären

sechsseitigen Prisma mit einem Rhomboëder verschiedener Ordnung mit dem Prisma, dessen Flächen also auf den abwechselnden Seitenkanten des Prisma aufgesetzt waren. Die Winkel des Rhomboëders in den Endkanten wurden von 71° 51′ nur sehr wenig abweichend gefunden. Die Endkanten dieses Rhomboëders sind sonach, wenn man die von dem Verfasser beim gediegenen Tellur angestellten Messungen zum Grunde legt, ebenso gegen die Axe geneigt, wie die Endkanten der bei dem gediegenen Tellur vorkommenden sechsflächigen Zuspitzung. Dies Rhomboëder ist sonach dasselbe, welches auch Mohs schon, ohne es beobachtet zu haben, zur Grundform des Tellurs angenommen hatte, und welches zu der sechsflächigen Zuspitzung des gediegenen Tellurs in demselben Verhältniss steht, wie die Rhombenflächen des Quarzes zu der gewöhnlichen sechsflächigen Zuspitzung desselben. Ob nun aber an dem untern Ende, welches bei allen untersuchten Krystallen nicht ausgebildet war, die parallelen Flächen der oberen, oder wie beim Quarz die nicht parallelen vorkommen, so dass die Flächen statt Rhomboëder Trigonoëder bilden, und die Krystalle dann in rechte und linke wie beim Quarz zu scheiden sind, das war bei der Kleinheit und der Unvollständigkeit der Krystalle nicht zu bestimmen. Vielleicht gelingt es, die Krystalle später noch vollständiger und grösser zu erhalten, und diese Fragen zu beantworten, die in vieler Rücksicht von grossem Interesse sind.

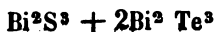
Der Verfasser erhielt ferner von Herrn Wöhler noch Tellur, das sich durch Zersetzung von Tellurammonium gebildet hatte. Es bestand in ganz dünnen Rinden, die da, wo sie auf dem Glase angesessen hatten, glatt und glänzend, auf der entgegengesetzten Seite aber von kleinen aufsitzenden Krystallen rauh waren. Betrachtet man diese unter dem Mikroskop bei etwa 100facher Vergrösserung, und bei auffallendem Lichte, so sieht man äusserst glatte und glänzende Flächen, die die Gestalt von gleichseitigen Dreiecken haben, die zuweilen an den Ecken schwach abgestumpft sind. Das Ansehen der Flächen gleicht ganz dem des krystallisirten Arseniks auf den spiegelflächig glänzenden Spaltungsflächen, daher der Verfasser auch die Krystalle für nichts anderes, als für sehr dünne basische Rhomboëder halten kann.

Der Verfasser rechnet ferner zu den rhomboëdrischen Me-

tallen noch das *Tellurwismuth* oder den *Tetradymit*, der in der Gegend von Schemnitz vorgekommen, und von Wehrle beschrieben und analysirt ist. Nach Haidinger, dem man die gründliche Untersuchung der Krystallform verdankt, sind die Krystalle Combinationen eines spitzen Rhomboëders mit der geraden Endfläche; sie kommen jedoch selten einfach vor, sondern wie der von Haidinger gewählte Name andeutet, fast stets in Zwillingsgruppen von 4 Individuen, die so gebildet sind, dass an ein mittleres Individuum 3 andere so anwachsen, dass die 3 Endkanten des ersten stumpferen Rhomboëders von dem mittleren Krystalle in gleicher Lage sind wie 3 Endkanten der ersten stumpferen Rhomboëder von den 3 umgebenden Krystallen. Dieses stumpfere Rhomboëder weicht aber in den Winkeln nicht viel von dem Hauptrhomboëder des Antimons ab, die Verwachsung ist ebenso, wie sie bei diesem Metalle vorkommt und die Zwillingsgruppe unterscheidet sich demnach nur dadurch von dem Antimon, dass hier das Rhomboëder, parallel dessen Endkanten die Verwachsung stattfindet, selbst vorkommt, dagegen sich beim Tetradymit das erste spitzere von diesem findet. Parallel den Endflächen sind die Krystalle ebenfalls vollkommen und so spaltbar, dass sie sich in dünne Blättchen theilen lassen, da aber die Spaltungsflächen uneben, und die Krystalle dabei weich und biegsam sind, so lässt sich die Neigung derselben gegeneinander am Zwilling mit einer grossen Genauigkeit nicht bestimmen. Demnach ist man für die Messung der Winkel der Krystalle auf diese beschränkt, da die Flächen der Krystalle selbst ganz matt sind und gar nicht spiegeln. Haidinger findet für die Neigung der Spaltungsflächen den Winkel von 95°, und berechnet daraus für das Rhomboëder, nach dessen Endkanten die Verwachsung geschieht, Endkantenwinkel von 81° 2′, für das gewöhnlich vorkommende, Endkantenwinkel von 66° 40′. Der erstere Winkel weicht zwar von dem entsprechenden Winkel der übrigen rhomboëdrischen Metalle ab, von dem Winkel des Arseniks, der ihm am nächsten kommt, schon um volle 4 Grad; dennoch trägt der Verfasser kein Bedenken, den Tetradymit mit den rhomboëdrischen Metallen als isomorph zu betrachten, da die übrige Uebereinstimmung in Form und Spaltbarkeit, namentlich mit Arsenik, Antimon und Wismuth, überaus gross ist, und die Unvollkommenheit der Messung doch auch

annehmen lässt, dass bei Auffindung von vollkommnern Krystallen die Uebereinstimmung in den Winkeln grösser ausfallen werde.

Indessen enthält der Tetradymit nicht blos Wismuth und Tellur, sondern nach Wehrle wie auch nach Berzelius, der die Krystalle später ebenfalls untersucht hat, 4,8 bis 4,32 p. C. Schwefel. Berzelius betrachtet ihn daher als eine Verbindung von Schwefelwismuth mit Tellurwismuth, und stellt für ihn folgende Formel auf:



$$Bi^2S^3 + 2Bi^2 Te^3$$

Nach dem was über seine Krystallform gesagt ist, kann man ihn nur für eine Zusammenkrystallisirung von Wismuth, Tellur und Schwefel halten, und zwar von je 2 Atomen der ersteren Metalle mit 1 Atom Schwefel; indessen kann man fragen, ob bei der geringen Menge des letztern derselbe als wesentlich anzusehen sei, oder ob er bei der grossen Aehnlichkeit, die in chemischer Hinsicht überhaupt zwischen ihm und dem Tellur statt findet, derselbe nicht in gewissen Fällen die Form des Tellurs annehmen, und mit ihm zusammen krystallisiren kann, ohne die Form des letzteren zu ändern. Diese letztere Ansicht möchte doch die wahrscheinlichere sein, und es könnte daher wohl sein, dass diesem Umstande, und der Schwierigkeit, die mit dem Krystallisiren des Schwefels in Rhomboëdern verbunden zu sein scheint, die Abweichung der Krystallwinkel von denen der übrigen Metalle zuzuschreiben ist.

Ferner gehört zu den rhomboëdrischen Metallen noch das *Zink*. Dasselbe kommt in reinem Zustande in der Natur gar nicht vor, künstlich kann man es aber krystallisirt erhalten. Nöggerath hatte Krystalle beschrieben, die sich in Höhlungen des geschmolzenen und erstarrten Zinks auf der Zinkhütte von *Altenberge* bei *Lüttich* gebildet hatten, und kleine reguläre sechsseitige Prismen mit gerader Endfläche waren. Da Nöggerath bei der Beschreibung der Krystalle anführte, dass an vor ihnen auch noch schmale Abstumpfungsflächen der Endkanten kämen, so hatte sich der Verf., in der Hoffnung diese bestimmen zu können, an Herrn Nöggerath mit der Bitte gewandt, ihm die beschriebenen Krystalle zu schicken, was derselbe auch mit Bereitwilligkeit gern erfüllte. Indessen war es dem Verfasser doch nicht möglich, die Krystalle genau zu mes-

sen; jene Flächen fanden sich nur selten, sie waren stets nur klein und nicht glänzend. An einem Krystalle konnte der Verfasser jedoch die Neigung der Basis zu 3 benachbarten Abstumpfungsflächen messen, und fand hier die 3 Winkel von 110° 35-50′, 110° 31-42′, 111° 45-50′. Wenngleich hierbei der letzte um einen Grad von den andern abweicht, so ist bei der Unvollkommenheit der Messung, und der grossen Wahrscheinlichkeit der Annahme, dass die Seitenflächen, die sich recht gut messen liessen, die eines regulären sechsseitigen Prisma sind, auch hier anzunehmen, dass diese Winkel eigentlich gleich sind. Auf dem Bruche der Masse, worauf die Krystalle sitzen, sieht man recht häufig vollkommene Spaltungsflächen, die der Basis der sechsseitigen Prismen parallel gehen, andere Spaltungsrichtungen existiren noch, konnten jedoch hier ihrer Lage nach nicht bestimmt werden, was überhaupt bei dem Zink recht schwer ist, da man bei ihm nur auf die Betrachtung der an dem Stücke gerade vorhandenen Bruchflächen beschränkt ist, und neue Spaltungsflächen durch Absprengung von Kanten und Ecken mit dem Messer bei der Dehnbarkeit des Zinks nicht hervorbringen kann.

Auf welche Weise die Zinkkrystalle auf der Zinkhütte am *Altenberge* erhalten waren, hatte Nöggerath nicht erfahren können; offenbar hatten sie sich wohl durch langsame Abkühlung der geschmolzenen Masse gebildet, wenngleich hierzu immer noch günstige Umstände gehören müssen, da das geschmolzene und erstarrte Zink wohl körnig ist, und Höhlungen aber gewöhnlich mit ganz glatten und glanzlosen Rinden hat; ebenso ist auch die Oberfläche der geflossenen und erstarrten Massen gewöhnlich glatt und matt und nicht gestrickt wie beim Antimon oder Tellur. Die Krystallisation des Innern geht dabei immer von der Oberfläche aus; gegossenes Zink von cylindrischer Form besteht aus stängligen Zusammensetzungsstücken, die von der Oberfläche rechtwinklig nach der Axe zulaufen, an deren Stelle sich mehr oder weniger symmetrisch eine Höhlung befindet; plattenförmige Stücke haben in der Mitte eine Naht. Unter den Spaltungsflächen, die man bei den körnigen oder stängligen Zusammensetzungsstücken sieht, ist immer eine die deutlichste, die der geraden Endfläche entspricht. Diese Spaltungsfläche ist theils ganz glatt, theils parallel den Flächen

eines gleichseitigen Dreiecks, etwas gestreift, Die Streifung wird durch die Spaltbarkeit parallel den Flächen eines Rhomboëders hervorgebracht, die aber doch nur sehr unvollkommen zu sein scheint, da sich die Winkel dieser Spaltungsflächen nicht haben messen lassen. Deutlicher, aber auch stets stark horizontal gestreift sind andere Spaltungsflächen, die wie beim Tellur parallel den Flächen des ersten sechsseitigen Prisma gehen, aber doch viel unvollkommener als bei diesem Metalle sind. Es fragt sich nun aber, wofür die sechsflächige Zuspitzung bei dem Zinke zu halten sei. Die Neigung der Flächen derselben gegen die Hauptaxe ist wie die der vorhin beschriebenen Rhomboëderflächen des Tellurs, deren Neigung gegen die Basis 110° 36′ beträgt, aber theils kommen diese letzteren nur rhomboëdrisch vor, theils würden sie nicht auf das erste, sondern auf das zweite sechsseitige Prisma gerade aufgesetzt sein. Es muss als noch dahingestellt bleiben, was es für eine Bewandtniss mit dieser Zuspitzung habe. Auf jeden Fall sind die von Nöggerath beschriebenen Krystalle reguläre sechsseitige Prismen, und es ist demnach wohl wahrscheinlich, dass die Angabe von Laurent, als krystallisire das Zink in rhombischen Prismen auf einem Irrthum beruhe. Dagegen ist die Angabe von Nicklès, dass das Zink auch in Krystallen des regulären Systems krystallisiren könne, nicht unwahrscheinlich, da das Zink in seinen übrigen Eigenschaften sich vielmehr den regulären Metallen anschliesst, und es im Gegentheil auffallend ist, dass es in sechsseitigen Prismen vorkommt. Das Zink wäre nach dieser Beobachtung dimorph; auffallend wäre dann nur die Form des Pentagondodecaëders, die Nicklès angiebt, da dieselbe bisher noch bei keinem der regulären Metalle beobachtet ist.

XVII.

Ueber sehr ausgebreitete urweltliche, Vivianit-Kugeln einschliessende Infusorien-Biolithe in Ost-Sibirien.

Von

Ehrenberg.

(Berichte d. Berl. Academie.)

Die blaue Eisenerde vonBargusina, welche Hr. Ehrenberg 1843 (s. Monatsber. 1843, p. 46) als einen Infusorien-Biolith beschrieben und aus dem er 44 Formen namentlich verzeichnet hatte, ist, den weiteren Nachforschungen desselben zufolge, ein sehr wahrscheinlich aus Pallas Nachlass stammendes merkwürdiges Original-Stück von der Reise des Petersburger Academikers und Reisenden Georgi und die von demselben gegebenen Nachrichten lassen keinen Zweifel, dass der diesen Vivianit einschliessende, zum Theil mit ihm gemischte „leichte weissgraue Schieferthon", wie er es nennt, eine grosse, sehr ausgedehnte und bis über fünf Klafter mächtige urweltliche Formation ist, (Infusorien-Biolith, Polirschiefer) welche wahrscheinlich der Braunkohlenzeit angehört. Hiernach gäbe es denn ausser der gewöhnlichen neuesten Bildung des Vivianites in Sümpfen noch einen besondern älteren Vivianit, der durch eingemengte sehr ausgezeichnete Polygasternschalen innerlich charakterisirt ist, als besseres Farbe-Material dient, bisher aber systematisch unbeachtet geblieben.

Herr Ehrenberg hat jetzt 71 mikroskopische Formen daraus ermittelt, worunter 57 Polygastern, 10 Phytolitharien. Das weitere Detail über diese Nachrichten wird in dem im Druck befindlichen zweiten Theile des grössern Infusorienwerkes, welches das erdbildende kleinste Leben umfasst, mitgetheilt.

XVIII.

Vorläufige Bemerkungen über die mikroskopischen Bestandtheile der Schwarzerde, Tschernosem, in Russland.

Von

Ehrenberg.

(Berichte der Berl. Academie.)

Der Oberstlieutenant Motchoulsky im russischen Generalstabe, direct aus Petersburg kommend, übergab mir vor Kurzem von Seiten des Herrn Academikers Eichwald eine Probe der ihres Ertrags halber berühmt gewordnen schwarzen Erde des südlichen Russlands zu mikroskopischer Prüfung. Sie wurde mir als eine sorgfältig im Gouvernement Charkow zu diesem Zwecke gewählte reine, aus einiger Tiefe (½ Arschin tief) genommene Probe bezeichnet, in welcher Tiefe diese Erde dort auf sandigem Lehme ruhe. Da auf Seite des russischen Gouvernements die eigenthümliche Verbreitung dieser schwarzen Erde neuerlich Aufmerksamkeit erregt hat, so sind seit einigen Jahren mehrfache Analysen angeordnet und ausgeführt worden. Der Fürst Gagarin hatte 1837 Herrn Hermann in Moskau eine Untersuchung im Interesse der Moskauischen Ackerbaugesellschaft aufgetragen, welche in Erdmanns Journal für praktische Chemie Bd. XII. publicirt worden ist. Es ergaben sich 85—87 p. C. Mineralbestandtheile, 7—10 p. C. Humustheile, 3—4 p. C. Wasser. Herr Hermann hat besonders den Humus-Antheil sorgfältig geprüft. Im Jahre 1841 hat Herr Baron von Meyendorff eine hierauf bezügliche Agricultur-Karte ausgearbeitet und die Resultate veröffentlicht. Nach den in Herrn v. Demidoffs Reise: Voyage dans la Russie meridionale et la Crimée. Tome II, p. 460. 1842 gegebenen Nachrichten umfasst diese ergiebigste aller Culturerden 60,000 geogr. Quadratmeilen in Süd-Russland und ihre Mächtigkeit wird zu 30 Centimetres bis 2 Metres 60 Centim. angegeben. Im vorigen Jahre 1849 ist von Herrn Dr. E. Schmid Prof. in Jena eine neue Analyse gemacht und in dem Bulletin der physik.-mathemat. Classe der Petersb. Academie Tome VIII. N. 11. 12. (1850) erschienen. Herr Schmid hat

seine Proben von seinem ehemaligen Zuhörer Herrn A. Hagen in Reval erhalten. Sie stammen von einem Gute im Gouvernement Orel und sind aus verschiedenen geringen Tiefen genommen.

Was die mikroskopische Analyse anlangt, welche angestellt wurde, so ergaben sich sehr auffallende Resultate und die eben so eigenthümlichen Resultate der chemischen Analyse bestimmen den Verfasser jener Mittheilung p. 173 zu folgender Aeusserung:

„Die Schwarzerde passt in unser System der Bodenkunde nicht hinein. Am meisten stimmt die Zusammensetzung ihres mineralischen Antheils mit einem Thonschiefer überein. Ich wage es aber nur als eine Vermuthung hinzustellen, dass sie aus einer bis zum vollständigen Zerfallen vorgeschrittenen Verwitterung eines Thonschiefers entstanden sei. Diese Vermuthung könnte allerdings gestützt werden durch die ausserordentliche Entwicklung der Grauwackengruppe im Innern Russlands und durch die vorherrschend mürbe Beschaffenheit der dazu gehörigen Glieder. In wie viel aber die zerreiblichen Grauwackengesteine Russlands eine gleiche Zusammensetzung mit unsern Thonschiefern haben und in welcher Beziehung das Vorkommen der Schwarzerde zu den Grauwackengebilden steht, mögen Andere entscheiden."

„Die Schwarzerde unterscheidet sich," fährt er fort, „durch das Fehlen der Infusorien vom Marschboden, durch den structurlosen Humus, der keine pflanzlichen Formen erkennen lässt, vom Moor- und Torfboden, durch die Gleichartigkeit seiner Mengung und durch den geringen Harzgehalt vom Heideboden."

Im Eingang sagt derselbe Beobachter p. 164: „Bei mikroskopischer Untersuchung verhalten sich alle 4 Proben in gleicher Weise. Sie bestehen zum grössern Theil aus unregelmässigen völlig unkrystallinischen Bruchstücken einer farblosen Mineral-Substanz im Durchmesser höchstens von 0,‴04 ($\frac{1}{25}$ Linie), zum kleineren Theil aus Humusflocken. Sehr vereinzelt sind cylindrische oder spitzconische Stäbchen eingestreut mit theils verbrochenen theils abgerundeten Enden, mit platter, welliger, höckriger bis zackiger Oberfläche, innen mit einer braunen Masse ausgefüllt oder hohl. Der Quer-Durchmesser dieser Stäbchen beträgt 0,‴004—0,‴007 ($\frac{1}{250}$ bis $\frac{1}{142}$ einer Linie); ihre Länge ist sehr verschieden. Infusorienresten entsprechen sie durchaus

nicht, auch nicht bestimmten Pflanzenorganismen; sie mögen zu Ehrenbergs Phytolithen gehören."

So weit Herr Prof. Schmid. — Diese Darstellung hat allerdings die russische Schwarzerde zu einer höchst merkwürdigen geologischen Substanz erhoben. Auf eine Anfrage des Herrn Staatsrath Eichwald, ob ich mich damit beschäftigen wolle, erklärte ich mich gern bereit dazu, wenn ich nur in der Zeit unbeschränkt bliebe. Die kleine mir jetzt zugekommene Probe ist wahrscheinlich nur ein Vorläufer einer Anzahl noch anderer Proben.

Die Wichtigkeit der Sache, Phytolitharien aus der Thonschieferperiode, vielleicht auch Infusorien zu sehen, lud mich sogleich zur vorläufigen Untersuchung ein. Ich erlaube mir ein auf 10 kleine Analysen gegründetes Resultat meiner Untersuchung vorzulegen.

Die Probe gleicht einem schwarzen feinkörnigen fetten Moorboden, dessen sandige Theilchen, wenn er feucht ist, zwischen den Fingern wenig bemerkbar sind. Die eigentlichen Infusorien-reichen Moorerden haben dasselbe fettige Gefühl beim Reiben zwischen zwei Fingern. Trocknet man die nasse Masse, so wird sie erst grau, beim stärkern Erhitzen dann wieder schwarz und beim Glühen braunroth. Mit Salzsäure befeuchtet erfolgte kein Brausen. In der Masse finden sich mancherlei mit blossen Augen sichtbare Pflanzenfragmente.

Wenn man die ungeschlemmte Erde unter dem Mikroskop in Wasser ausbreitet, so sieht man viele unförmliche Sandtheilchen mit schwarzen formlosen Partikeln und einzelnen Stäbchen. Nach dem Glühen sind die schwarzen Theilchen meist verschwunden. Es sind also verbrennbare Humustheilchen. Nicht selten erkennt man aber auch bestimmte Theilchen des Pflanzen-Zellgewebes wohl erhalten in der rohen Erde.

Beim Schlemmen bleibt ein nicht unbeträchtlicher Bodensatz von gröberem Sand und die abgeschlemmte feinere Masse ist nun weniger reich an Sand, aber ansehnlich reicher an stabartigen Theilchen.

Diese Stäbchen sind Phytolitharien der jetzt gewöhnlichen Formen von Gräsern. Ich habe deren 22 Arten aus 10 Analysen nadelkopfgrosser Theilchen verzeichnet. Dazwischen fanden sich aber auch 6 Arten von Polygastern, die sämmtlich bis auf ein

ungewisses Fragment jetzt lebenden bekannten Formen angehören.

Folgendes Verzeichniss ist daraus hervorgegangen:

Polygastern: 6.

Arcella ecornis	*Eunotia amphioxys*
— *Globulus*	*Pinnularia borealis*
Coscinophaena?	*Synedra Entomon*

Phytolitharien: 22.

Amphidiscus truncatus	*Lithostylidium laeve*
Lithodontium furcatum	*rude*
rostratum	*Securis*
Lithosphaeridium irregulare	*Serra*
Lithostylidium Amphiodon	*serpentinum*
angulatum	*Trabecula*
biconcavum	*ventricosum*
clavatum	*Spongolithis acicularis*
Clepsammidium	*Caput serpentis*
crenulatum	*Clavus*
denticulatum	*Fustis.*

Die Spongolithen sind sämmtlich nur in Fragmenten.

Vulkanische Stoffe habe ich mittels des polarisirten Lichtes gesucht, aber nicht gefunden. Dagegen hat allerdings der feine Sand darin eine Eigenthümlichkeit zu erkennen gegeben, dass er in diesem Lichte meist einfarbig bunt erscheint, während ebenso feiner Quarzsand mehrfarbig bunt zu sein pflegt, was von den gewöhnlich unregelmässigen schief abgebrochnen Blätterdurchgängen der Quarzkrystallsplitter herzurühren scheint.

Wäre demnach die Schwarzerde Russlands ein Grauwacken- oder doch älteres Gebirgs-Product, so würden diese Formen die ersten genannten mikroskopischen Arten jener Perioden sein. Allein der mikroskopischen Analyse nach würde die Erde *vielmehr eine alt abgelagerte Walderde* sein, da gerade solche Mischung derselben Formen in dergleichen gewöhnlich und in den entferntesten Erdgegenden sehr gleichartig von mir schon beobachtet ist.

So scheint denn eine richtige Anwendung des Mikroskops und besonders der chromatischen Polarisation des Lichtes dabei auch in dieser Angelegenheit die überzeugendsten Gründe für

haltbare Meinungen zu geben und vieles Hypothetische schärfer beurtheilen zu lassen, als chemische Analysen und geologische Combinationen es gestatten.

Dieselbe schwarze Erde hat der verdienstvolle Geolog Herr Roderick Impey Murchison in seiner ausgezeichneten Geologie Russlands Bd. 1, p. 557. 1845. ausführlich abgehandelt. Er schliesst aus seinen Nachrichten und Beobachtungen, dass sie keine Walderde sein könne, sondern der Gleichartigkeit bei der grossen bis Sibirien reichenden Verbreitung halber ein Meeres-Niederschlag sein müsse, wobei er den hindernden Mangel an Seemuscheln und Tangen durch die mittelländische Lage und völlige Zerstörung bei der Seichtigkeit des damaligen Gewässers zu erklären sucht. Er hält es für die unterseeisch zerstörte und im Schlick (silt, mud) aufgelöste schwarze Juraformation (Black Jurassic shale) Russlands und giebt ihre Mächtigkeit bis zu 20 Fuss an.

XIX.

Ueber die Anwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure bei quantitativen Analysen.

Von

H. Rose.

(Berichte der Berl. Academie.)

Man hat die Kieselfluorwasserstoffsäure schon seit längerer Zeit zur Abscheidung des Kali's von manchen Säuren angewandt, wenn man eine wässrige Auflösung desselben erhalten wollte. Namentlich hat man die Chlorsäure, die Ueberchlorsäure, die Chromsäure und andere Säuren in den Auflösungen ihrer Kalisalze durch Kieselfluorwasserstoffsäure vom Kali getrennt. Bei quantitativen Analysen indessen, um das Kali vollständig abzuscheiden, hat man die Kieselfluorwasserstoffsäure noch nicht angewandt, weil das Kieselfluorkalium nur sehr schwer löslich, aber nicht vollkommen unlöslich in Wasser ist.

Das Kieselfluorkalium ist aber in einer Flüssigkeit ganz unlöslich, die mit Alkohol versetzt worden ist. Wenn man daher

die Auflösung eines Kalisalzes mit einem Ueberschuss von Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, und ein der ganzen Flüssigkeit gleiches Volumen von starkem Alkohol hinzufügt, so wird alles Kali vollständig als Kieselfluorkalium gefällt, das mit starkem Alkohol ausgewaschen werden muss, der mit einem gleichen Volumen von Wasser verdünnt worden ist.

Ganz auf dieselbe Weise wie das Kali kann auch das Natron, seiner Menge nach, durch Kieselfluorwasserstoffsäure bestimmt werden.

Berzelius hat die Unlöslichkeit des Kieselfluorbaryums benutzt, um die Baryterde von der Strontianerde durch Kieselfluorwasserstoffsäure qualitativ und quantitativ zu trennen. Diese Trennungsmethode ist auch allerdings die beste von denen, welche wir kennen. Wenn man aber die Baryterde aus ihrer wässrigen Auflösung durch Kieselfluorwasserstoffsäure fällt, so erhält man einen Verlust, da auch das Kieselfluorbaryum nicht vollkommen unlöslich im Wasser ist. Schlägt man es aber aus einer weingeistigen Auflösung nieder, so ist das Resultat ein sehr genaues. Während man bei der Fällung des Kieselfluorkaliums und des Kieselfluornatriums die wässrige Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen von starkem Alkohol verdünnen muss, um diese Salze gänzlich zu fällen, braucht man zur Fällung des Kieselfluorbaryums nur eine geringere Menge von Alkohol.

XX.

Ueber die Zusammensetzung der Turmaline, verglichen mit derjenigen der Glimmer- und Feldspatharten; und über die Ursache der Isomorphie von ungleicharti gen Verbindungen.

Von

C. Rammelsberg.

(Berichte der Berl. Academie.)

Bei dem Streben, die Krystallform und die übrigen physikalischen Eigenschaften mit der chemischen Zusammensetzung in

gesetzmässige Beziehung zu bringen, hat wohl keine Classe von Verbindungen gleichsam mehr Widerstand geleistet, und eines verknüpfenden Bandes bisher mehr entbehrt, als die unter den Mineralien so schön und zahlreich entwickelten zusammengesetzten Silikate. Feldspath, Glimmer, Turmalin, Augit und Hornblende sind Bezeichnungen für Körper, welche durch die Gesammtheit ihrer äusseren Merkmale sich ebenso leicht charakterisiren, als es schwierig ist, ihre Zusammensetzung in einen allgemeinen passenden Ausdruck zu kleiden. Und doch ist es von grosser Wichtigkeit, über ihre chemische Natur ins Klare zu kommen, da sie in der Bildung der verbreitetsten Gesteine den wichtigsten Antheil nehmen.

Alle diejenigen Substanzen, welche der Mineralog im Allgemeinen als *Feldspath* bezeichnet, krystallisiren in Formen, deren Grundtypus genau derselbe ist, und welche unter sich kaum grössere Unterschiede zeigen, als man sie sonst bei isomorphen Körpern gelten lässt. Der Chemiker konnte indessen sie diesen nicht zuzählen, da er fand, dass sie eine stöchiometrisch verschiedene Zusammensetzung haben, und dass, wiewohl die Aequiv. der Alkalien und der Thonerde unveränderlich = 1 : 1 sind, die Aequiv. der Kieselsäure in dem Verhältniss von 4 : 6 : 9 : 12 sich ändern.

Die *Glimmerarten*, die so zahlreich und sorgfältig untersucht sind, zeigen seltener deutlich ausgebildete Formen, obwohl ihre physikalische Erscheinung charakteristisch genug ist. Kaum einzelne Varietäten haben anscheinend sich dem nämlichen Mischungsgesetz gefügt, allein ein allgemeiner Gesichtspunkt für ihre Zusammensetzung ist nicht im Entferntesten gewonnen.

Augite und *Hornblende*, mineralogisch und geologisch in so naher Beziehung stehend, erlauben ebenso wenig eine bestimmte chemische Definition, denn das, was für die Zusammensetzung der thonerdefreien Abänderungen sich leicht ergiebt, passt nicht für die Uebrigen, und sind sie beide isomorph, so spricht die stöchiometrische Ungleichheit wenigstens nicht für eine Isomorphie im gewöhnlichen Sinn. Mehr als zwanzig Analysen von *Turmalinen*, welche Klaproth, Buchholz, C. Gmelin insbesondere und mehrere Andere geliefert haben, sind nicht im Stande, die Frage zu lösen: welches die Zusammensetzung dieses vielverbreiteten und so gut charakterisirten Mi-

nerals sei. Allerdings möchte die Schuld zum grössten Theil in den Analysen zu suchen sein, denn die Schwierigkeiten in der Trennung von 10 oder 11, zuweilen selbst von 13 oder 14 verschiedenen Bestandtheilen in den einzelnen Turmalinen sind selbst jetzt noch nicht ganz besiegt.

Der Verfasser hat den Versuch gewagt, diesen Gegenstand zu bearbeiten, und zwei Jahre der Untersuchung der ausgezeichnetsten Turmalinvarietäten gewidmet. Ganz abweichend von dem gewöhnlichen bisher immer betretenen Wege, einige wichtige Repräsentanten eines Minerals herauszugreifen, und nach dem Ergebniss jener Analyse auf die Zusammensetzung aller übrigen zu schliessen, hat er seine Untersuchung auf nicht weniger als *dreissig* Varietäten ausgedehnt, weil sich sehr bald ergab, dass es beim Turmalin sich verhält wie beim Feldspath, Glimmer u. s. w., dass nämlich der Einheit des mineralogischen Begriffs eine Vielheit des chemischen gegenübertritt, zu deren sicherer Begründung einige wenige Beispiele gar nicht hätten dienen können. Er hält es für seine Pflicht, die Resultate dieser Arbeit der K. Academie, welche durch einen früheren Beschluss ihr Interesse dafür bethätigt hat, ganz gehorsamst vorzulegen.

Die Turmaline enthalten sämmtlich Kieselsäure, Thonerde, beide Oxyde des Eisens, Talkerde, sehr wenig Kalkerde, Natron, Kali und Borsäure, und zwar von letzterer im Durchschnitt 8 p. C., also viel mehr, als die älteren Versuche angaben. Ausserdem treten in manchen Turmalinen die Oxyde des Mangans und Lithion hinzu. Der Verfasser fand überdies fast immer kleine Mengen *Phosphorsäure*, niemals aber Kohlensäure, welche Hermann in Turmalinen gefunden haben will. Dagegen wies er die Gegenwart des *Fluors* als eines beständigen Bestandtheils aller Turmaline nach, der, bisher ganz übersehen, von Hermann sogar geradezu geleugnet ist. Um alle diese Bestandtheile zu bestimmen, was in Betreff der Borsäure nur indirect geschehen kann, waren immer 3—4 sich ergänzende Versuche erforderlich.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass viele Turmaline vor dem Löthrohr zu einer porösen Masse aufschwellen, und dann zu blasigen Schlacken schmelzen, andere nur schwach zusammensintern, opak und porzellanartig werden. Der Verfasser hat sich überzeugt, dass diese Veränderung von einer Entwicklung

von Fluorkiesel begleitet ist, so dass alle Turmaline, im Platintiegel einer starken Glühhitze ausgesetzt, einen Verlust erleiden, aus dem sich annähernd die Menge des Fluors berechnen liess, die aber nur etwa $2\frac{1}{2}$ p. C. betragen dürfte. Nur nach dem Glühen lassen sie sich durch Fluorwasserstoffsäure zerlegen, was für die genaue Bestimmung der Alkalien wichtig ist. Die relativen Mengen des Eisenoxyduls und Oxyds wurden ermittelt, indem das mit Boraxglas gemengte Pulver in einem Platintiegel, der in eine Platinretorte eingesetzt war, mittels der Weingeistlampe und des Gebläses geschmolzen, und die Masse dann in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wurde.

Die beigefügte Tabelle enthält die Resultate der Analyse von dreissig zum Theil sehr seltenen, stets aber unzersetzten Turmalinen, nebst ihren specifischen Gewichten, den Mitteln derselben, und den Sauerstoffproportionen, wonach sie in zwei grössere Abtheilungen und fünf Gruppen zerfallen.

Bei der Berechnung der Analysen hat der Verf. Kieselsäure und Borsäure als isomorph angenommen; ihre relative Menge bleibt sich in allen Turmalinen ziemlich gleich, indem auf 1 Aequiv. Borsäure 3—4 Aequiv. Kieselsäure kommen.

Das zunächst in die Augen fallende Resultat, welches sich bei einer solchen Berechnung ergiebt, besteht darin, *dass die Sauerstoffproportionen der stärkeren, sogenannten einatomigen Basen* ($\dot{R}$), *der schwächeren, d. h. der Thonerde, des Eisenoxyds und Manganoxyds, und der beiden Säuren bei den Turmalinen verschieden sind,* und die Vervielfältigung der Versuche giebt diesem Ausspruch trotz aller Mängel der Analysen und sonstigem störenden Einflüsse vollkommene Sicherheit.

Es ist nämlich jenes Verhältniss

bei sechs Abänderungen			= 1 : 3 : 5
bei acht	„	„	= 1 : 4 : 6
bei sechs	„	„	= 1 : 6 : 8
bei sechs	„	„	= 1 : 9 : 12
bei vier	„	„	= 1 : 12 : 15

Es ergeben sich hierdurch fünf Gruppen, welche aber nicht blos durch ihre chemische Zusammensetzung, sondern auch durch physikalische Merkmale sich unterscheiden. Zunächst durch das *specifische Gewicht.* Die Mittel der vom

Verf. bei jeder einzelnen Varietät angestellten Wägungen sind nämlich:

für die erste	Gruppe	3,05
„ „ zweite	„	3,10
„ „ dritte	„	3,20
„ „ vierte	„	3,08
„ „ fünfte	„	3,04

Ausserdem ist die *Farbe* in gewisser Hinsicht unterscheidend, wobei bemerkt werden muss, dass alle Turmaline in dünnen Blättchen durchsichtig sind, wirklich schwarze aber wohl gar nicht vorkommen.

Die Formeln für die Turmalingruppen sind ziemlich einfach, da es ohne Ausnahme Verbindungen von Bi- oder Trisilikaten der stärkeren Basen mit Singulosilikaten der schwächeren sind, so dass 1 At. von jenen mit 3, 4 oder 6 At. von diesen verbunden ist. Die Verbindungen sind mit kleinen Mengen entsprechender Doppel-Fluorüre vereinigt, die auf die Berechnung der Resultate keinen erheblichen Einfluss haben.

Chemische und physikalische Gründe möchten nach diesen Ergebnissen zu folgender Eintheilung der Turmaline führen:

Zunächst lassen sich zwei grössere Abtheilungen unterscheiden: *A*. die *dunklen* (braunen bis schwarzen). Sie sind *lithionfrei*, und das erste Glied ihrer Formeln ist stets ein *Bisilikat*. *B*. die *hellen*, fast immer *durchsichtigen*, blauen, grünen und rothen. Sie enthalten *Lithion*, und das erste Glied ihrer Formeln ist stets ein *Trisilikat*.

Die Abtheilung *A* zerfällt in drei Gruppen, für welche der Verf. folgende Namen einstweilen vorschlägt:

1. *Magnesia-Turmaline*. Sie enthalten das Maximum an Talkerde (10—15 p. C.), aber nur sehr wenig Eisen. Es sind dies die *gelben* und *braunen* Varietäten von Gouverneur im Staat New-York, von Windischkappel in Kärnthen, von Eibenstock im Erzgebirge, von Oxford in New-Hampshire, von Monroe in Connecticut und aus dem Zillerthal.

2. *Magnesia-Eisen-Turmaline*. Sie haben einen mittleren Gehalt an Talkerde (6—9 p. C.) und an Eisenoxyden (3—14 p. C.). Es sind scheinbar *schwarze* Abänderungen, wie die von Godhaale in Grönland, von Texas in Pennsylvanien, vom St. Gotthardt, von Havredal und Ramfossen bei Snarum

in Norwegen, von Haddam in Connecticut (eine in dichtem Quarz eingewachsene a, und eine in körnigem Quarz von der Fundstätte des Chrysoberylls b) und von Unity in New-Hampshire.

3. *Eisen-Turmaline.* Sie enthalten das Maximum an Oxyden des Eisens (12—18 p. C.), aber nur sehr wenig Talkerde. Es gehören hierher die ganz *schwarzen* Turmaline von Bovey-Tracy in England, von Alabaschka am Ural, von Andreasberg am Harz, von der Herrschaft Saar in Mähren, von Krummau in Böhmen und von Langenbielau in Schlesien.

Die Abtheilung *B* enhält zwei Gruppen.

4. *Eisen-Mangan-Turmaline*, durch gleichzeitigen Gehalt an beiden Metallen charakterisirt. Es sind die *grünen*, *blauen* und *violetten* Abänderungen, z. B. die grünen von Elba, Paris in Maine, Brasilien und Chesterfield in Massachusets; der dunkelbraun-violette von Elba, und der blaue von Sarapulsk bei Mursinsk am Ural.

5. *Mangan-Turmaline*, die ganz eisenfreien *rothen* und fast farblosen Varietäten, z. B. von Elba, von Paris in Maine, von Schaitansk am Ural und von Rozena in Mähren. Die letztere Varietät befindet sich jedoch nicht mehr in ganz unverändertem Zustande, sondern anscheinend in einem Uebergange in Glimmer (Lepidolith), wie ihre äussere Beschaffenheit und der ungewöhnlich grosse Kaligehalt es andeuten.

Die Polarisationserscheinungen wurden an mehreren Turmalinen untersucht, wobei sich fand, dass in den beiden Abtheilungen *A* und *B* Turmaline enthalten sind, die in parallel mit der Axe geschnittenen Platten bei senkrechter Stellung kein Licht durchlassen. Die Art des Dichroismus wurde bei einer grössern Anzahl an dünnen Platten und mittelst Haidinger's Dichrosskop festgestellt.

Der Verfasser geht nun von dem Gebiet der Thatsachen auf das der Hypothesen über, und erörtert die Frage: Wie kommt es, dass die stöchiometrisch verschiedenen Verbindungen, welche jene Gruppen darstellen, isomorph sind? Er erinnert an die jetzt nicht mehr so seltenen Fälle, wo Körper selbst von ganz unvereinbarer chemischer Natur in den Formen so

nahe übereinstimmen, wie isomorphe Körper überhaupt, und sucht zu zeigen, dass dieser Umstand kein zufälliger sein könne. Er macht darauf aufmerksam, dass, obwohl bei der grossen Mehrzahl der bisher als isomorph bekannten Körper die Atomvolumen gleich gross sind, bei einzelnen, wie z. B. bei Gold und Silber, Arsenik und Antimon (Wismuth, Tellur) u. s. w., die Atomvolume in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen. Er glaubt hiernach, dass die gleiche, oder richtiger, die ähnliche Krystallform zweier oder mehrerer Körper ganz allgemein die Folge von einer Proportionalität der Atomvolume sei, von welcher die Gleichheit, die man am häufigsten antrifft, ein specieller Fall ist, dass aber eine gleichartige chemische Constitution, wenn sie auch sehr gewöhnlich bei isomorphen *Verbindungen* angetroffen wird, nur von untergeordneter Bedeutung sei.

Der Verf. hat demgemäss die Atomvolume der untersuchten 30 Turmaline berechnet, die Mittel für jede der fünf Gruppen gezogen, und findet, dass dieselben in dem Verhältniss von $1 : 1\frac{1}{4} : 1\frac{1}{3} : 2$ stehen, Er betrachtet diese Proportionalität, mit Rücksicht auf alle ähnlichen Erfahrungen, als die im Augenblick passendste Erklärung für die Isomorphie der verschiedenen Turmaline.

Er sucht ferner nachzuweisen, dass die zum *Feldspath* gehörigen Mineralien unter einander in einem ganz gleichen Verhältniss stehen. Es sind isomorphe Verbindungen von Singulo-, Bi- und Trisilikaten, bei denen die Hauptspaltungsrichtungen von 99° bis 94° 12′ differiren, während die Atomvolume des Labradors und Oligoklases = 1, des Orthoklases und Albits = $1\frac{1}{3}$, und des Anorthits = 2 zu sein scheinen.

Ausserdem hat der Verf. die Zusammensetzung der *Glimmerarten* und ihre Beziehungen zum Turmalin näher untersucht.

Bei den talkerdearmen oder sogenannten *Kaliglimmern*, die sich gewöhnlich durch ihre weisse Farbe auszeichnen, fand er drei Gruppen, in denen das Sauerstoffverhältniss des Alkalis, der Thonerde und der Säure ist

$$= 1 : 6 : 9$$
$$= 1 : 9 : 12$$
$$= 1 : 12 : 15$$

die also Verbindungen von 1 At. Trisilikat mit 2, 3 oder 4 At.

Singulosilikat sind. Zu der letzten Gruppe gehören die Glimmer von Utö, Broddbo, Fahlun, Kimito und Ochotzk.

Zugleich ist die zweite und dritte Gruppe identisch mit der vierten und fünften beim Turmalin.

Auch die *Lithionglimmer* sind Verbindungen der nämlichen Silikate. Die Varietäten vom Ural, Utö, Chursdorf, Altenberg und Zinnwald haben das Verhältniss = 1 : 3 : 6 oder bestehen aus 1 At. Trisilikat und 1 At. Singulosilikat. Den Glimmer von Zinnwald hat der Verf. bei dieser Gelegenheit möglichst genau untersucht. Der von Juschakowa am Ural enthält resp. 3 und 2 At. der beiden Silikate, der von Rozena, den der Verf. ebenfalls analysirt hat, 2 und 3 At. derselben.

Der allgemeine Ausdruck für sämmtliche Kali- und Lithionglimmer wäre demnach



$$m\,R\,\dddot{Si} + n\,\overline{R}\,\dddot{Si}$$

Fast alle enthalten Fluor, besonders aber die Lithionglimmer, und es muss dieses Element als Vertreter des Sauerstoffs gedacht werden, so dass Doppelsalze von Kieselfluormetallen mit den analog zusammengesetzten Silikaten verbunden sind, aber immer nur untergeordnet, da auf 1 At. derselben in den Lithionglimmern 12—10, in den Kaliglimmern oft 60 und mehr At. des Silikats kommen.

Grosse Schwierigkeiten verursacht die Berechnung der *Magnesia-Glimmer*, in denen die relativen Mengen von Eisenoxydul und Oxyd noch besimmt werden müssen. Viele von ihnen geben allerdings, wenn sie nur Eisenoxyd enthielten, die Granatformel.

Der Verf. hält das Wasser, welches viele Glimmeranalysen aufführen, in allen Fällen theils für hygroskopisch, theils für später aufgenommen, und ist die Structur des Glimmers gewiss geeignet, dieser Ansicht Wahrscheinlichkeit zu verleihen. Auch dürfte seine Menge nicht selten durch Fluorkiesel zu gross gefunden sein.

XXI.
Ueber den Dillnit und Agalmatolith, die Begleiter des Diaspors von Schemnitz.

Von

Adolph Hutzelmann, k. k. Bergpraktikant.

(A. d. Bericht. über d. Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaften in Wien.)

„Der Diaspor von Schemnitz ist im Jahre 1843 von Herrn Bergrath Haidinger beschrieben worden, sowohl nach den Krystallformen, als nach seinen übrigen naturhistorischen Eigenschaften, besonders den merkwürdigen Erscheinungen des Trichroismus in den drei senkrecht auf einander stehenden Richtungen. Hr. Generalprobirer A. Löwe fand ihn entsprechend mit der Formel $\dddot{\bar{Al}}\,\dot{H}$ zusammengesetzt aus

Alaunerde	85,131
Wasser	15,000
	100,131

Das specifische Gewicht wurde von ihm = 3,340 gefunden.

Das Gestein, in welchem die Krystalle eingewachsen vorkommen, zeigt sich auf den ersten Blick von sehr verschiedener Beschaffenheit. Schon Hr. Theodor Karafiat hatte unter der Leitung des k. k. Herrn General-Probirers Löwe Analysen desselben vorgenommen. Auf Veranlassung des Hrn. Bergraths Haidinger untersuchte ich die sämmtlichen Varietäten in mineralogischer und chemischer Beziehung, zu dem Zwecke, um ihre Natur kennen zu lernen, und sie unter einander und mit den übrigen bisher bekannten Mineralspecies zu vergleichen.

Die Varietäten sind sämmtlich derb, ohne Anzeichen von Krystallisation oder Individualisirung. Sie lassen sich in drei Hauptabtheilungen bringen:

A. Grau, auch wohl etwas grünlich. Schwacher Fettglanz. Gleichförmig, wenn auch meistens nur wenig durchscheinend. Bruch splittrig. Härte = 2,5 . . 3,0. Gewicht = 2,735.

B. Weiss. Undurchsichtig. Bruch flachmuschelig . . . . eben. Matt, doch von festem Zusammenhange. Härte = 3,5. Gewicht = 2,835. Hängt wenig an der Zunge.

C. Weiss. Undurchsichtig. Erdig. Matt. Härte = 1,8...2,0. Gewicht = 2,574. Hängt stark an der Zunge.

Von diesen drei Varietäten waren die beiden A und C von Hrn. Karafiat mit grosser Genauigkeit analysirt, ich nahm die Varietät B vor. Folgende Resultate wurden erhalten:

	A	B	C
Kieselsäure	49,50	22,40	23,53
Thonerde	27,45	56,40	53,00
Kalkerde	5,56	Spur	0,88
Talkerde	0,72	0,44	1,76
Eisenoxydul	1,03	Spur	0,00
Manganoxydul	Spur	Spur	0,00
Kali und Natron	10,20	Spur	0,00
Wasser	5,10	21,13	20,05
	99,56	100,37	99,22

In Schemnitz wurde die erste dieser Varietäten ganz uneigentlich *Pimelit* genannt, die zweite nannte man *Bildstein*, die dritte *Kollyrit*. Nun stimmt aber die erste in ihrer chemischen Beschaffenheit ganz nahe überein mit dem Agalmatolith, dessen Formel $\dot{K}\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{A}l}^{2}\dddot{Si}^{3} + 3\dot{H}$ ist, und und ist auch in ihren naturhistorischen Eigenschaften gar nicht von demselben unterschieden, daher sie billig mit demselben Namen bezeichnet wird.

Die Varietäten B und C stimmen eben so genau unter einander überein, als sie von allen andern bekannten wasserhaltigen Thonerdesilikaten sich unterscheiden. Weder ist B Bildstein oder Agalmatolith, noch auch C Kollyrit ($\dddot{\bar{A}l}^{3}\dddot{Si} + 15\dot{H}$), wovon eine Varietät von Schemnitz nach Klaproth enthält:

Kieselerde	12,0
Thonerde	45,0
Wasser	42,0

Haidinger schlägt vor, die neue Zusammensetzung nach dem Fundorte bei Dilln unweit Schemnitz *Dillnit* zu nennen.

Der Dillnit kommt daselbst in unregelmässigen Trümmern von verschiedener grünlicher oder grauer Färbung, am Contacte von Diorit und Kalkstein auf dem Kronprinz-Ferdinand-Erbstolln des Dillner Georgistollns vor. Schwefelkies und Diaspor sind darin eingewachsen. Auch Flussspath findet sich dabei. Man glaubt an manchen Stellen bei den verschiedenen Stücken den Veränderungen mit dem Auge folgen zu können, wie sich in dem katogenen Bildungsfortgange nach und nach das Thonerdehydrat

concentrirte, um als Diaspor herauszukrystallisiren, während die Festigkeit der Grundmasse abnahm, so dass man die grössten, durchsichtigsten und am besten auskrystallisirten Individuen gerade in der am meisten pulverigen Varietät antrifft *).

XXII.
Ueber das Vorkommen des Jods in den Runkelrüben.

Von

Ch. Lamy.

(*Journ. de Pharm. et de Chimie XVIII*, 33.)

(Im Auszuge.)

Ich empfing durch Herrn Lintz, Chemiker in der Rübenzuckerfabrik zu Waghäusel im Grossherzogthum Baden, eine

---

*) Die beiden Vorkommen des Dillnits tragen in ihrem Aeussern nicht den Charakter krystallinischer Bildung und daher auch nicht der Individualität an sich, der man chemische Formeln genau zu entsprechen erwarten dürfte. Ein wechselnder Gehalt von Thonerdehydrat dürfte die Unterschiede gut erklären, der in den festen Stücken noch beigemengt, in den pulverigen schon — als Krystalle von Diaspor — ausgeschieden wäre. Von den folgenden vier Mischungsverhältnissen:

	I.	II.	III.	IV.
Kieselerde	22,33	22,41	24,36	24,97
Alaunerde	55,92	56,14	54,87	55,56
Wasser	21,75	21,15	20,77	19,47

ist II. Hutzelmann's Analyse des festen Dillnits, III. Karafiat's Analyse des erdigen Dillnits, mit Uebergehung der Nebenbestandtheile auf 100 berechnet; IV. entspricht der Formel: $\bar{\ddot{A}}l^2\dddot{S}i + 4\dot{\bar{H}}$; I. aber der Formel: $4(\bar{\ddot{A}}l^2\dddot{S}i + 4\dot{\bar{H}}) + \bar{\ddot{A}}l\dot{\bar{H}}^4$, die sich von der vorhergehenden nur durch die Gegenwart eines Thonerdehydrats unterscheidet. Begreiflich ist dies mehr wasserhaltig — der amorphe, traubige Gibbsit hat die Formel $\bar{\ddot{A}}l\dot{\bar{H}}^3$ — als der in dem erdigen Dillnit rein auskrystallisirte Diaspor $\bar{\ddot{A}}l\,\dot{\bar{H}}$.

Die Formel IV. lässt sich selbst wieder auflösen in $\bar{\ddot{A}}l\dddot{S}i + 2\dot{\bar{H}}$ die des Nacrits, mehr $\bar{\ddot{A}}l\dot{\bar{H}}^2$ einer andern Thonerdehydratverbindung die wohl in der Bildung von festen Mischungsverhältnissen, die endlich eine krystallinische Form annahmen, in dem allmählichen Fortgang der Gebirgsbildung vielfältig wechseln mögen. Anm. v. Haidinger.

Probe von Pottasche aus Runkelrüben, welche mich derselbe auf Jod zu prüfen ersuchte. Durch die bekannte Methode mittels Behandelns mit Schwefelsäure oder Salpetersäure und Stärkekleister wurde es mir leicht, die Gegenwart des Jods in dieser Pottasche nachzuweisen. Durch Wiederholung des Versuchs fand ich, dass das Jod darin als Jodalkalimetall enthalten sei. Im Auftrage der *Société d'encouregement* reiste ich nach Baden, um das dortige Verfahren der Zuckergewinnung zu studiren. Dabei prüfte ich die Producte der Fabrication auf Jod, ich fand diesen Körper in den Salzabfällen, in der Asche der Melasse, nicht aber in dem Rohzucker und dem Raffinade. Vergleichende Versuche mit den Abfällen einer Zuckerfabrik in der Umgegend von Valenciennes angestellt, gaben mir keine Spur von Jod. — Es ist daher wahrscheinlich, dass nicht alle Rüben, die man in Waghäusel verarbeitet, Jod enthalten, da in die dortige Fabrik jährlich 50 Millionen Kilogrm. aus 142 Gemeinden geliefert werden. Die Gegenwart des Jods ist deshalb jedenfalls local und rührt gewiss von einer Assimilation von Salzen aus jodhaltigen Quellen her*).

Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler. Redigirt von H. Kolbe. Vierten Bandes vierte Lieferung. (23. Lieferung). Braunschweig, Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn. 1850.

Supplement zum Handwörterbuche der reinen und angewandten Chemie etc. Zweite Lieferung. Braunschweig, Vieweg und Sohn. 1850.

Die chemisch-technischen Mittheilungen der Jahre 1848—1850, ihrem wesentlichen Inhalte nach, alphabetisch zusammengestellt von Dr. L. Elsner, Lehrer am Königl. Gewerbe-Institut zu Berlin. Berlin. 1851. Verlag von Julius Springer.

---

*) Das Vorkommen des Jods in der Pottasche der Rübenmelasse von Waghäusel ist auch von Fehling (Ann. der Chem. und Pharm. LXXV, 67) bestätigt worden. D. Red.

Zu Seite 1

A. Dun[...]freier Bisilikate mit Singulosilikaten.

I. Gruppe [...] Sauer[...]	3,1.	III. Gruppe. *Eisen-Turmaline.* Spc. Gew. = 3,2. Sauerstoffverhältniss = 1 : 6 : 8 = $\dot{R}_3 \dddot{Si}_2 + 6 \dddot{R} \dddot{Si}$.					
Spec. Gew.	192	3,205	3,227	3,243	3,181	3,152	3,135
Fluor	,59	1,49	1,54	1,64	1,30	1,43	1,90
Phosphorsä[...]	...	0,12	—	0,12	Spur	Spur	—
Kieselsäure	5,29	37,00	35,74	36,51	36,82	37,24	38,43
Borsäure	5,94	7,66	8,00	7,62	8,70	7,62	8,06
Thonerde	0,44	33,09	34,40	32,92	35,50	33,97	34,25
Eisenoxyd	3,08	9,33	7,61	8,13	6,57	10,77	9,98
Eisenoxydul	2,38	6,19	8,60	9,51	7,68	1,95	1,44
Manganoxyd[...]	—	—	—	0,11	—	—	—
Talkerde	5,32	2,58	1,76	0,78	1,55	3,65	3,84
Kalkerde	,02	0,50	0,86	0,72	0,81	0,62	0,44
Natron	,94	1,39	1,02	1,36	0,98	1,93	1,36
Kali		0,65	0,47	0,58	0,09	0,82	0,30
	Unity, N. Hampshire	Bovey-Tracy	Alabaschka.	Andreasberg.	Saar	Langenbielau	Krumman

B. Hel[...]ltiger Trisilikate mit Singulosilikaten.

[...]ppe. *Mangan-Turmaline.* [...] T.) Spec. Gew. = 3,04. [...]rh. = 1 : 12 : 15 $\dot{R} \dddot{Si} + 4 \dddot{R} \dddot{Si}$.		
3,019	3,082	2,998
2,58	2,47	2,70
0,27	0,27	0,22
38,33	38,38	41,16
9,00	7,41	8,56
43,15	43,97	41,83
—	—	—
1,12	2,60	0,97
—	—	—
1,02	1,62	0,61
—	0,62	—
2,60	1,97	1,37
1,17	0,48	0,41
0,68	0,21	2,17
Paris	Schaitansk	Rozena

XXIII.

Rechtfertigung gegen Herrn Professor Chodnew in dessen Beiträgen zur Kenntniss der Alkoholate und der salpetersauren Magnesia.

Von

Paul Einbrodt.

(Aus d. Bull. der naturforsch. Gesellschaft in Moskau. Bd. XXIII, 1850.)

Am 18. November vorigen Jahres erhielt ich von meinem Collegen, dem Herrn Professor Chodnew den oben benannten Aufsatz, besonders abgedruckt aus dem *Bulletin physico-mathématique* der Kaiserlichen kademie der Wissenschaften vom $\frac{0}{22}$ August 1849. Ich fand darin höchst ungünstige Urtheile über eine von mir verfasste Notiz, die vom 22. pril 1847 datirt, im XX. Bande des *Bulletin de la Soc. Imp. des Natur. de Moscou**) (also nicht anno 1848, wie es Herr Chodnew sagt) erschienen ist. Diesen Urtheilen ist vielerlei Belehrung für mich beigefügt, die Herr Chodnew mir in Form einer wohlverdienten Rüge zukommen lässt. Ich bin es meiner amtlichen Stellung schuldig, die ussprüche Herrn Chodnew's zu beachten, und selbige hinsichtlich ihres Werthes zu prüfen. Dies wäre früher geschehen, wenn nicht gehäufte Geschäfte und Kränklichkeit mich daran gehindert hätten.

Der Tadel Herrn Chodnew's ist so sehr über seinen ganzen Aufsatz zerstreut, und auf so sehr entstellten Bericht ge-

---

*) Daraus abgedruckt in Liebig's Annalen XLV, 115.
„ „ „ diesem Journ. XLVI, Heft 3.
„ „ „ Pharmaceut. Centralblatt 1848, 88.
ferner, in englischer Uebersetzung in *Chemical Gazette* 1844, 85.

gründet, dass mein bester Vertheidigungsplan darin bestehen würde, die Leser dieses Bülletins zu bitten, meine Notiz von nur wenigen Druckseiten durchlesen zu wollen. Indessen kann ich es nicht erwarten, dass Jederman sowohl diese Notiz, als den Aufsatz Herrn Chodnew's zur Hand habe, und bin daher gezwungen hier in Details einzugehen.

Unstreitig ist es billig, das Jedermann vom Standpunkte aus beurtheilt werde, den ihm die Zeit anwies, zu welcher er schrieb. Wenn Irrthümer, entstanden aus der Schwierigkeit, zu den Quellen zu gelangen, entschuldigt werden, so verlangt man andererseits in der Benutzung der Quellen mit Recht gewissenhafte Treue.

Veranlassung zu meiner Notiz gab die Meinung, salpetersaure Magnesia könne nicht in wasserfreiem Zustande dargestellt werden. Anno 1847 war mir Graham's Abhandlung über die Alkoholate nur aus Auszügen bekannt, worunter der ausführlichste in Berzelius Jahresbericht IX. Ich gab an, dass ich mir die Original-Abhandlung Graham's*) nicht hatte verschaffen können. Dass sie in Schweigger's Journal Bd. LV. übersetzt, und mir folglich zugänglich war, wusste ich damals leider nicht.

In keinem von den zahlreichen Auszügen aus Graham's Abhandlung war erwähnt, dass es ihm gelungen sei, das wasserfreie Salz, freilich mit einer andern Substanz untermischt darzustellen; so wenig fand diese Entdeckung Glauben. Graham selbst scheint ihr nicht zu trauen; wenigstens that er alles, um sie vergessen zu machen. Beim Studium der Constitution der salpetersauren Salze erwähnt er in Liebig's Annalen 29, zehn Jahre nach dem Erscheinen seiner Arbeit über die Alkoholate, des wasserfreien Salzes mit keiner Sylbe. In beiden Auflagen von Graham-Otto's Lehrbuch (1840 und 1846) heisst es wörtlich so: „Das 1 Aequivalent Wasser enthaltende Salz kann, ohne Zersetzung zu erleiden, geschmolzen werden, aber bei stärkerem Erhitzen verliert es sowohl das Wasser, als auch die Salpetersäure, und es bleibt reine Magnesia zurück.

---

*) *Philos. Magaz. and Annals. New Series IV.* Irrthümlich glaubte ich damals, dass der Aufsatz in Liebig's Ann. XXIX ein Auszug aus dieser Arbeit wäre.

Es scheint, dass dies ein Aequivalent Wasser zur Existenz des Salzes und aller andern Salpetersäure-Salze der zur Magnesiagruppe gehörenden Oxyde nothwendig erforderlich sei.“ Ich durfte daher die Darstellung des wasserfreien Salzes um so mehr für unmöglich halten, als ein eigener, in meiner Notiz beschriebener Versuch zu demselben Schlusse führte. Dies ist der Standpunkt, von dem aus ich meine Arbeit beurtheilt zu sehen hoffe.

Wir wollen nun zu den Urtheilen Herrn Chodnew's übergehen.

Ich hatte geäussert: „Verbindungen von Alkohol mit Salzen, die in wasserfreiem Zustande dargestellt werden können, seien denkbar.“ Ferner: „über die Alkoholate im Allgemeinen liegen uns zu wenige Thatsachen vor, als dass man jetzt schon über ihre Constitution sich entschieden aussprechen könnte.

Herr Chodnew sagt: „Einbrodt bezweifelt überhaupt die Möglichkeit von Alkoholaten.“ Ist das getreu wiedergegeben?

Bedenken, welche ich darüber erhob, ob die von Graham beschriebenen Alkoholate als Verbindungen gelten dürfen, in welchen Alkohol die Rolle des Krystallwassers spielt, werde ich weiter unten besprechen. Dass ich meine Ansicht deutlich auseinandergesetzt habe, zeigt der Umstand, dass sie im Auslande ganz richtig aufgefasst wurde (Liebig, Jahresbericht 1. 684).

„Als Einbrodt's Arbeit in meine Hände kam, sagt Herr Chodnew, sah ich gleich beim aufmerksamen Lesen ein, dass seine Folgerungen unrichtig waren.“ Es möchte Herrn Chodnew etwas schwer fallen, meine Folgerungen als unrichtig darzustellen; jedenfalls ist er den Nachweis zu seiner Behauptung schuldig geblieben. Sollte Herr Chodnew unter „meinen Folgerungen“ die Thatsachen verstehen, aus welchen sie abgeleitet sind, was sonst gerade nicht Brauch ist, so bleibt es räthselhaft, wie er diese Thatsachen gleich beim Lesen hat als unrichtig erkennen können. Herr Chodnew sah gleich beim Lesen ferner ein, „dass meine ganze Abhandlung, wo ich (E—t) die alten längst bekannten Eigenschaften der salpetersauren Magnesia verwerfe, aus einigen ungenauen Beobachtungen entstanden ist“. Er hat sich überzeugt, dass die alten Angaben ganz richtig, die

neuesten, d. h. die meinigen, ganz grundlos sind." Wir wollen sehen, wie es sich damit verhält.

Angaben über die sechsfach gewässerte salpetersaure Magnesia oder das gewöhnliche krystallisirte Salz.

Sie betreffen:

1. Den Grad seiner Zerfliesslichkeit. Ich führte zwei Angaben älterer Beobachter an, die von Berzelius: „es zerfliesse an der Luft schneller, als die Krystalle irgend eines anderen Salzes," und die von Ure: „es zerfliesse langsam." Die „alten Angaben" sind also nichts weniger, als übereinstimmend, und dennoch lässt Herr Chodnew beide ganz richtig sein! Nun fand ich die Angabe Ure's der Wahrheit näher liegend, und behauptete: „das Salz zerfliesse nur in sehr feuchter Luft." Die Beobachtungen Herrn Chodnew's können in demselben Sinne gedeutet werden, und dennoch sollen meine Angaben ganz grundlos sein! Herr Chodnew wollte augenscheinlich nur der Angabe von Berzelius das Wort reden, nicht zugleich der von Ure, denn er sagt: das krystallinische Salz sei eine sehr zerfliessliche Verbindung." Er will aber zugleich die Winkel an diesen Krystallen mit einer Genauigkeit bis auf eine Minute gemessen haben. Herr Chodnew möge selbst entscheiden, ob nicht von diesen zwei Angaben eine die andere unmöglich macht?

Ich habe Herrn Chodnew aus seiner eigenen Arbeit zeigen wollen, dass er es mit einer Verbindung zu thun hatte, welche nur wenig zerfliesslich ist. Eine sehr zerfliessliche Verbindung könnte nicht, wie Herr Chodnew es mit den Krystallen von salpetersaurer Magnesia that, in der April-Sonne getrocknet werden. In den *Ann. de Chim. et de Phys. XLVI, 304* finden wir folgende Beobachtung von Sérullas: überchlorsaurer Strontian und das Kalksalz derselben Säure sind in so hohem Grade-zerfliesslich, dass, wenn ihre Lösung zur Syrupconsistenz eingedampft, zu einer Krystallmasse (*d'un aspect cristallin*) gesteht, diese Masse selbst in der Darre schnell zerfliesst.

Dass meine Angabe über den Grad der Zerfliesslichkeit unseres Salzes genauer war als die von Berzelius, falls wir nicht verschiedene Modificationen derselben Substanz vor uns

hatten, glaube ich in meiner Notiz hinreichend bewiesen zu haben. Folgendes dient zur Bekräftigung: meine Krystalle, die als Rückstand von einem sogenannten Alkoholat erhalten wurden, sind jetzt, nach Verlauf von mehr als 5 Jahren, während welcher Zeit sie in einem mit Blase lose verbundenen Glase aufbewahrt wurden, das öfters geöffnet worden ist, zu einem grossen Theil immer noch nicht zerflossen.

2. Eine andere Angabe betrifft die von Professor Czernay und von mir beobachtete Krystallform.

„Herr Chodnew kann es kaum begreifen, auf welche Weise ich (wie oben von Ure, so werde ich hier von Czernay getrennt) die längst bekannte Krystallform von salpetersaurer Magnesia verworfen, und demselben Salze die Form von sehr langen Parallelepipeden mit genau quadratischer Basis zugeschrieben habe. Herr Chodnew konnte auf keine Art die letztgenannte Krystallform erhalten."

Meines Wissens war die Krystallform unseres Salzes nie von einem Krystallographen vom Fach beschrieben worden. Fourcroy gab folgende Beschreibung nach Bergman: *des cristaux prismatiques, quadrangulaires, spathiques, sans pyramides.* Nach Ure sind es vierseitige, rhombische Säulen mit schiefer Fläche entscheitelt. Bei so geringer Bestimmtheit der alten Angaben durfte ich es mit ihnen etwas leicht nehmen. Ich verwarf sie keineswegs gerade zu, glaubte mich aber, obgleich ich eine neue Form gesehen, berechtigt, eine Dimorphie des Salzes für unwahrscheinlich zu halten, und beruhigte mich dabei, dass ein geschickter Krystallograph mir versprach, die Krystallform der salpetersauren Magnesia einer genauen Untersuchung zu unterwerfen. Später habe auch ich rhombische Krystalle der salpetersauren Magnesia gesehen, will aber nichtsdestoweniger die Verantwortung für Prof. Czernay's Beobachtung gern übernehmen, und denke, dass jeder, der sie nachmachen wird, sie auch bestätigt finden wird. Dies hat nun Herr Chodnew nicht thun wollen. Statt die Form der zuerst anschliessenden Krystalle unter dem Mikroskop zu beobachten, fand er es seinem Zwecke mehr angemessen, einfach und geradezu die Methode der Beobachtung zu tadeln.

„Wahrlich, sagt Herr Chodnew, wir finden in E-t's Arbeit kein Bestreben, möglichst grosse und deutliche Krystalle zu

erhalten.“ Auf diese, mit solchem Pathos abgefassten Vorwürfe war ich nicht gefasst. Wie, um die Form eines gegebenen mikroskopischen Krystalls zu erkennen, hätte ich suchen sollen möglichst grosse Krystalle zu erhalten? Aber das war ja nach der Weise ihrer Entstehung aus dem Alkoholat ganz unmöglich. Oder hatte ich etwa angekündigt, eine krystallographische Bestimmung für salpetersaure Magnesia geben zu wollen?

„Die von Einbrodt untersuchten Krystalle, so heisst es weiter, waren *gewiss undeutlich*, denn er sagt, dass sie abgepresst (wahrscheinlich zwischen Filtrirpapier *), und folglich theilweise zerdrückt) wurden und *stellenweise* noch feucht waren.“ Man kann viel leeren Streit vermeiden, wenn man eine Arbeit, die man tadeln will, mit Aufmerksamkeit liest. Ich führte an: „die Beobachtung liess *sich scharf* anstellen, wenn die Krystallspiesschen mit concentrirter Lauge *bedeckt*,“ folglich nicht *stellenweise* feucht waren. Abgepresste Krystalle wurden allerdings ebenfalls unter dem Mikroskope betrachtet, allein Herr Chodnew konnte in meiner Notiz sehen, dass ich die möglichen Folgen des Abpressens berücksichtigt habe.

Wir sehen, dass Herr Chodnew meine Notiz keineswegs aufmerksam durchgelesen hat. In einem solchen Falle sagt man aber auch nicht, man habe es gethan. Die meisten Leser finden an unverschuldetem Hohn ein Aergerniss.

So gering ich meine krystallographischen Kenntnisse anschlage, so will ich doch hoffen, dass Niemand mich für unfähig halten wird, einen rechten Winkel von einem von 57°,30' zu unterscheiden. Ich bin aber so frei, Herrn Prof. Czernay's und meine Beobachtung der Aufmerksamkeit der Krystallographen zu empfehlen.

3. Ich gehe zu einer dritten Angabe über. Das sechsfach gewässerte Salz löst sich nach Graham in absolutem Alkohol *kaum*, nach John *gar nicht* auf. Diesen älteren Angaben entgegen, bereitete ich ein sogenanntes Alkoholat durch Auflösen von krystallisirtem Salze in beinahe absolutem Alkohol. Herr Chodnew wiederholte meine Beobachtung, gab sie für neu aus

---

*) Diese gütige Vermuthung ist gegründet. Des Filtrirpapiers ist bei mir expressis verbis gedacht.

(p. 6 seiner Abhandlung) und dennoch, meint er, waren die alten Angaben ganz richtig, und die meinigen ganz grundlos.

Angaben über das einfach gewässerte Salz.

Hier thut mir Herr Chodnew fast mit jedem Worte Unrecht; meine Entgegnung wird daher etwas breit ausfallen.

„Einbrodt, heisst es, verwirft dieses Salz, *obgleich* ihm die Arbeit Graham's (Lieb. Ann. 29) bekannt war." In der That habe ich das Salz für mehr als problematisch erklärt, unter anderm aus dem Grunde, *weil* mir Graham's Arbeit bekannt war.

„Er will in der Uebersetzung einen Druckfehler in der Wasserangabe *) finden. Eine solche Meinung ist aber ganz unrichtig." Bösliche Deutung der Worte meiner Vorgänger wird man in meinen Arbeiten niemals finden. Die Stelle bei Graham heisst wörtlich so:

„27,12 Gr. krystallisirten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 4,3 Gr. ätzende Magnesia, wornach 6,17 Wasser oder 6 Atome in dem Salze enthalten sind. Wer würde nicht die Stelle ebenso verstanden haben, wie ich, nämlich: das Salz enthalte 6,17 Gr., folglich 6 Atome Wasser? Die Formel Graham's hatte ich richtig befunden; da die Angabe über den Wassergehalt zu derselben nicht passte, so vermuthete ich in dieser Angabe einen Druckfehler, der sich nun als ein Redactionsfehler ausweist.

„Der Versuch, so fährt Herr Chodnew fort, den Einbrodt anführt (die eben citirte Stelle), um die *Ungenauigkeit der Wasserbestimmung von Graham zu zeigen,* passt gar nicht dazu, denn dieser Versuch wurde von demselben zur Bestimmung der Magnesia, und nicht zur Bestimmung des Wassers ausgeführt." Dass ich die mir zugeschriebene Absicht nicht hatte, folgt klar daraus, dass ich in der Angabe der Wassermenge einen Druckfehler vermuthete. Mit nicht weniger Unrecht findet Herr Chodnew mein Citat unpassend. Dass ein und derselbe Versuch sehr wohl zur Bestimmung der Magnesia und

*) Es handelt sich hier um die Angabe des Wassergehalts im sechsfach gewässerten Salze.

auch des Wassers dienen kann, war in meiner Notiz auseinandergesetzt. Der Beweis folgt:

Ein eigener Versuch bestätigte mir, dass die krystallisirte salpetersaure Magnesia sechs Atome Wasser enthalte, wie es Graham gefunden. Die Formel MgO, NO_5 + 6Aq verlangt . . . . in 100 Th. Salz.

an Megnesia	—	16,03
Graham hatte gefunden		15,86
Ich fand ohne Correction		15,94
mit einer zwar willkürlichen, aber erwiesen nöthigen Correction		16,04
Herr Chodnew fand später	15,95 bis	15,96.

Da unser Salz ein neutrales ist, da ferner das Atomgewicht von NO^5 gleich demjenigen von 6 Aq. ist, und da der Gewichtsverlust beim Glühen dem doppelten Aequivalent an Salpetersäure für den Magnesiagehalt gleich befunden wurde, so war mithin die Formel streng erwiesen, und derselbe Versuch konnte daher zur Bestimmung sowohl der Magnesia, als des Wassers dienen.

Den Gehalt an Salpetersäure direct zu ermitteln, hielt ich für sehr überflüssig, und dies um so mehr, als die bekannten Bestimmungsmethoden durchaus keine Genauigkeit in den Resultaten versprechen.

„Wenn man sich die Mühe giebt, fährt Herr Chodnew fort, die Abhandlung Graham's ein wenig weiter zu lesen, so findet man dort, auf derselben Seite, blos einige Zeilen niedriger, den Versuch, der die Existenz von einfach gewässertem Salze am Genauesten beweist.“ Solle das nicht heissen, ich hätte diesen zweiten Versuch Graham's übersehen? Und dennoch sagte ich über denselben, *unmittelbar* nachdem des Redactionsfehlers Erwähnung geschehen, Folgendes:

„Aus den Angaben über den Gewichtsverlust bis zur Bildung von einfach gewässertem Salze, erweist es sich, dass auch Graham's rückständiges Salz, wie in meinem Versuche, mehr Wasser enthielt, als *einem* Atome entspricht.“ Hier folgt der Beweis.

Wenn 19,4 Theile von sechsfach gewässerter salpetersaurer Magnesia genau 5 Atome Wasser verlieren, so muss der Ver-

lust 6,79 betragen (MgO = 257, 75); Graham's Verlust betrug 6,6 *), die Differenz von 0,19 macht aber nicht weniger aus, als 14 p. C. des Wassergehalts in dem nachbleibenden hypothetisch einfach gewässerten Salze. Und dies nennt Herr Chodnew einen genauesten Beweis!

An meinem Versuche findet Herr Chodnew zu tadeln, dass ich ein Retörtchen mit einer Vorlage anwandte. Ich muss meinen Herrn Collegen bitten, dass, falls er mir wieder guten Rath ertheilen will, er doch vorher nachsehen möge, worin ich dessen bedürftig bin. Der Zweck meines Versuchs bestand darin, die flüchtigen Bestandtheile zu sammeln; denn im festen Vertrauen auf die Genauigkeit der Angaben von Berzelius glaubte ich auf keinen Fall die gewöhnliche gewässerte salpetersaure Magnesia unter Händen zu haben. Die übergegangene Flüssigkeit sollte auf ihre Natur geprüft werden. In solchen Fällen ist es doch wohl ad legem artis ein Retörtchen zu nehmen, und es mit einer Vorlage zu versehen.

Herrn Chodnew's Urtheil, dass ich mein Retörtchen nicht habe hinlänglich erhitzen können, um $\frac{5}{6}$ des Wassers vollständig zu verflüchtigen, ist etwas voreilig, denn in demselben Retörtchen (von französischem Glase) gelang es mir, *alles* Wasser und alle Säure vollständig auszutreiben.

Graham hatte angegeben, „dass bei der Schmelzhitze von Blei (334° nach Kupffer) der Wassergehalt von salpetersaurer Magnesia bis auf 1 Atom vermindert wird.“ Ich habe mein Salz weniger erhitzt, und dabei wahrgenommen, dass noch ehe 5 Atome Wasser vollständig entfernt sind, das Salz einen Theil seiner Säure verliert. Dieser Wahrnehmung thut Herr Chodnew nicht die Ehre an, sie durch einen Versuch zu widerlegen; er begnügte sich damit, sie „eine falsche Meinung“ zu nennen. Wie aber, wenn aus seinen eigenen Versuchen hervorginge, dass diese Meinung eine ganz richtige ist? Und dem ist wirklich so, falls Herr Chodnew zu seinen Versuchen trockene Substanz genommen hat, und falls der Versuch von Berzelius genau ist, nach welchem ich jenes Atom-Gewicht mit beigebrachter Correction für S=200 überrechnete, welches auch Herr

*) In einem anderen Versuche fand er für 19,76 Substanz den Verlust = 6,77 statt 6,91.

Chodnew angenommen hat. Denn schon bei 155° hatte sein Salz in 74½ Stunden bei sehr langsamem Erhitzen 35,1 p. C. verloren; bei 210° war der Verlust — 35,82° (siehe den Text; in der Tabelle ist irrthümlich 35,10 p. C. angegeben). Nun betragen aber in diesem Salze 5 Atome Wasser nur 34,99 p. C. Mithin war bei 210°, also noch lange unter der Schmelzhitze des Bleies, wenigstens ⅘ p. C. an Salpetersäure, gleichwie in meinem Versuche, verflüchtigt worden; ich sage wenigstens, indem der thatsächliche Verlust wahrscheinlich aus *weniger* Wasser und mehr Säure bestand.

Vergleichen wir die Resultate Graham's mit denen aus meinen und Herrn Chodnew's Versuchen, so sehen wir, dass bei dem vorsichtigen Erhitzen des sechsfach gewässerten Salzes noch Niemand bis jetzt einen Rückstand erhalten hat, welcher bei einer Temperatur zwischen 155 und 334° beständig bliebe, und in welchem man mit Zuversicht nichts anderes, als einfach gewässertes Salz voraussetzen dürfte. Es ist also *keineswegs* leicht, dieses Salz zu bereiten, und die entgegengesetzte (Einbrodt's) Meinung ist nicht widerlegt, wie es Herrn Chodnew in seinem Hauptschlusse N° 3 beliebte anzukündigen.

Es sind übrigens Gründe von mehr Gewicht vorhanden, um die Existenz der einfach gewässerten salpetersauren Magnesia in Frage zu stellen. Als Verbindungen von Salzen mit Krystallwasser können nur solche unbestreitbar anerkannt werden, welche mit charakteristischen chemischen oder physikalischen Eigenschaften, wie Krystallgestalt, Farbe, begabt sind. Dergleichen Verbindungen mit einem von dem gewöhnlichen abweichenden Wassergehalt erhält man bekanntlich oft, wenn die Krystallisation bei ungewöhnlich hoher oder niedriger Temperatur vor sich geht. Will man hingegen Rückstände, die bei partieller Verflüchtigung des Krystallwassers nachbleiben, je nach geringen Unterschieden in der Temperatur und der Zeitdauer, bei und während welcher ein Theil des Wassers entfernt worden ist, ohne andere Kennzeichen zu fordern, für eigenthümliche Wässerungsstufen annehmen, so bleibt der Vermehrung solcher Verbindungen ins Unendliche keine Grenze gestellt.

Uebrigens hat die Frage über die Existenz von einfach gewässerter salpetersaurer Magnesia nur dann Wichtigkeit, wenn es sich ausweist, dass es unmöglich ist, auch das letzte Atom

Wasser von diesem Salze zu trennen, ohne dass es selbst zersetzt werde. In diesem Falle nämlich müsste dieses eine Atom Wasser als Constitutionswasser angesehen werden.

Ueber das wasserfreie Salz

habe ich die historischen Facta bereits angegeben, aus welchen folgt, dass Graham selbst seiner Entdeckung misstraut. Man wird es begreiflich finden, dass Herrn Chodnew's Aufsatz mich zu keinen neuen Forschungen veranlasste, und wird mir hoffentlich nicht verargen, dass ich Andern die Entscheidung überlasse, ob die Anwendung offener Gefässe bei der Entwässerung die Möglichkeit bedinge, salpetersaure Magnesia wasserfrei zu erhalten. Ich hatte in einem *Retörtchen*, an welches die Vorlage lose angelegt war, die letzten Antheile von Säure und von Wasser zugleich entweichen gesehen. Herr Chodnew fand die Beobachtung Graham's richtig, nach welcher beim Erhitzen in *offenen* Gefässen alles Wasser entfernt werden kann, während in einem *Theile* die Magnesia noch mit ihrem vollen Aequivalent von Salpetersäure verbunden bleibt.

Der zersetzte Theil besteht nach Graham aus reiner Magnesia, nach Herrn Chodnew aus ihrem dreibasischen salpetersauren Salze. Der analytische Beleg zu dieser Angabe ist sehr scharf; die Beweisführung enthält aber eine Lücke. Die im Wasser unlösliche Substanz (der zersetzte Antheil des wasserfreien Salzes) könnte eben so wohl zweibasisches *salpetrigsaures* Salz sein. Da die Nitrate von Kali und Natron beim Glühen sich zuerst in Nitrite verwandeln, so berechnete ich die Menge von salpetriger Säure in $2\ MgO + NO^5$. Sie ist $= 47,95$ p. C. Herr Chodnew hatte den Gewichtsverlust beim Glühen der unlöslichen Verbindung $= 46,52$ p. C. gefunden. Ein Versuch mit wenig Substanz hatte mir gezeigt, dass beim Austreiben der Salpetersäure aus ihrem Magnesiasalze nur ganz zu Ende wenig von einem Salze gebildet wird, welches salpetersaures Silber mit weisser Farbe fällt.

In meiner Notiz beschrieb ich sehr genau den Versuch, aus welchem ich den Schluss zog, dass salpetersaure Magnesia nicht im wasserfreien Zustande dargestellt werden könne. Ich muss daher Herrn Chodnew's Vorwurf, als hätte ich die Existenz

dieses Salzes „ohne allen Grund verworfen“ und „ohne einen einzigen Versuch darüber anzustellen,“ sehr befremdend nennen.

Mühsam bin ich zu der Hauptfrage gelangt, zu der Frage

über die Alkoholate.

Wir wollen sehen, ob Herrn Chodnew's Arbeit uns in Stand setzt, über die Constitution dieser Verbindungen uns entschieden auszusprechen, was vor drei Jahren mir noch nicht thunlich schien.

Sollen die Alkoholate Verbindungen sein, in welchen Alkohol die Rolle des Krystallwassers übernimmt, so muss ihre Zusammensetzung Beständigkeit in den Proportionen zeigen; zugleich liesse es sich dann erwarten, dass ihre Formeln, wie diejenigen der Salze mit Krystallwasser, eine gewisse innere Wahrscheinlichkeit darbieten würden.

Ich hatte angegeben, dass die Zusammensetzung der Alkoholate, nach Graham's Untersuchungen, gar sehr gegen ihre Selbstständigkeit spricht. Ich gebe hier die Formeln wieder. Eine derselben, für das Alkoholat von Chlormangan, ist verändert worden, weil die frühern nach einer irrigen Angabe in Berz. Jahresb. berechnet war. Dort ist nämlich der Procentgehalt 47,9 für den Alkohol, statt für das Salz notirt. Für die bis jetzt dargestellten Alkoholate fanden sich folgende Zusammensetzungen:

Graham.	Chodnew.
$2\ MgO,NO^5 + 9$ Alkohol.	$MgO,NO^5 + 3$ Alkohol.
$2\ Mn\ Cl + 3$ —	
$4\ Ca\ Cl + 7$ —	$Ca\ Cl + 2$ —
$4\ Zn\ Cl + 1$ —	
$4\ CaO,NN_5 + 5$ —	

Die von Graham gefundene Zusammensetzung stimmt meistens sehr genau mit den Formeln. Indessen streitet Herr Chodnew der oben angestellten Formel Beweiskraft ab, indem er Graham's Methode zur Bestimmung des Salzgehalts (durch Abdampfen) fehlerhaft findet. Graham hatte angegeben, dass sein Alkoholat von salpetersaurer Magnesia „erhitzt, leicht in Fluss gerieth, kochte und viel Alkohol ausgab; bei starkem Kochen stiegen rothe Dämpfe gemeinschaftlich mit dem Alkohol empor,

während aber kein Säureverlust stattfand, wenn es allmählich ausgetrocknet wurde."

Herr Chodnew hingegen hat an seinem Präparate schon bei sehr vorsichtigem Erwärmen immer mit Alkohol das Fortgehen von *wenig* Säure wahrgenommen. Auch an meinem Präparate, welches wasserhaltig war, beobachtete ich Bildung rother Dämpfe schon bei dem gelindesten Erwärmen.

Dieser Verschiedenheit im Verhalten unbeschadet, erklärte es Herr Chodnew für „sehr wahrscheinlich, dass Graham ganz dieselbe Verbindung dargestellt," dagegen das Verfliegen der Säure bei seiner Analyse übersehen habe. Ich will nun diese Wahrscheinlichkeit prüfen.

Beide Versuche Graham's stimmen unter einander genau genug überein. Er erhielt 26,57 und 26,25 p. C., im Mittel 26,41 p. C. Rückstand; Herr Chodnew erhielt in einem ähnlichen Versuche 26,06 p. C. Rückstand. Nun verlangt aber die Formel Herrn Chodnew's 35,1 p. C. (die Formel Graham's 26,5 p. C.) an Salz. Es musste daher, wenn die Erklärung Herrn Chodnew's gegründet ist, in Graham's Versuch mehr als $\frac{1}{3}$ des ganzen Gehalts an Säure in rothen Dämpfen fortgegangen sein, ohne dass er es bemerkt hätte! Das heisst denn doch einem Graham etwas zu viel aufbürden!

Etwas anderes ist es, wenn Herr Chodnew von seinem eigenen Versuche redend, wo mehr als $\frac{1}{3}$ des ganzen Säuregehalts zersetzt wird, dieses ein Fortgehen von *wenig* Säure nennt. Das braucht man Herrn Chodnew nicht zu wehren, da es einen Maassstab für die Treue in seinen Beschreibungen abgiebt.

Vergleicht man ferner die Beschreibung der Bereitung der entsprechenden Alkoholate und der dabei stattfindenden Erscheinungen bei Graham und bei Herrn Chodnew, so drängt sich die Vermuthung auf, dass letzterer weniger absoluten Alkohol angewandt habe. Die Wirkung von absolutem Alkohol *) auf

---

*) Herr Chodnew setzt gütiger Weise voraus, dass mir das specifische Gewicht von Alkohol bekannt ist, und meint, dass in Liebig's Annalen in meiner Abhandlung „*wahrscheinlich*" durch einen Druckfehler gesagt ist, dass Graham Alkohol von 0,976 (statt 0,796) anwandte. Herr Chodnew kann sich davon überzeugen, wenn er dieses Bulletin nachschlagen will, aus welchem ich Abdrücke von meiner Abhandlung an alle meine Herrn Collegen vertheilt habe.

heisse wasserfreie salpetersaure Magnesia habe ich nicht studirt; wenn man aber das gewässerte Salz vorsichtig erhitzt, so dass die rothen Dämpfe nicht deutlich sichtbar sind, so steigen solche augenblicklich auf, so wie man auf das heisse Salz Alkohol tröpfelt.

Ich halte es nach alle dem für viel mehr wahrscheinlich, dass Graham ein Präparat anderer Zusammensetzung unter den Händen gehabt hat, als Herr Chodnew, und dass die sogenannten Alkoholate der salpetersauren Magnesia *keine* feste Zusammensetzung zeigen.

Ebenso verhält es sich mit der Chlorcalcium-Verbindung. Graham hat in seinen beiden Versuchen jedesmal genau 41% Chlorcalcium gefunden, was mit seiner Formel sehr gut stimmt. Herrn Chodnew's Formel verlangt 37,84% Salz*); er fand 36,8% (223 Alkoholat gaben 82 CaCl; er selbst berechnet 37,58%).

In einem anderen Versuche, wo Herr Chodnew weniger absoluten Alkohol anwandte, erhielt er ein wasserhaltendes Alkoholat, in welchem der Gehalt an Chlorcalcium bis zu 60,54% stieg. Dass Graham in seinem Präparate mehr Salz vorfand, als Herrn Chodnew's Formel verlangt, darf man einer ähnlichen Ursache nicht zuschreiben, wie aus folgenden Angaben ersichtlich. Ein Alkohol von

0,795	gab ein	Alkoholat mit	60,54%	CaCl	...	Chodnew
0,796	—	—	41 %	—	„	Graham
0,790 (bei 23°)	—	—	36,8 %	—	„	Chodnew.

Um nach dem angegebenen spec. Gew. zu urtheilen, war also Graham's Alkohol noch weniger absolut, als der, welchen Herr Chodnew zu seinem ersten Präparate brauchte. Die Differenz im Salzgehalte des Alkoholats muss daher von einer andern Ursache abgeleitet werden, als vom Einflusse des Wassergehalts im Alkohol.

Vergleichen wir die Resultate Graham's mit denen von Herr Chodnew, so stellt es sich heraus, dass die Alkoholate nicht die festen Proportionen von chemischen Verbindungen

---

*) Ich nehme Cl = 450 an; nimmt man aber Cl = 443,25 an, so wird der nach Herr Chodnew's Formel berechnete Procentgehalt an CaCl = 37,61.

zeigen, wie Herr Chodnew es behauptet, ihre Zusammensetzung ist vielmehr eine wandelbare, wie Gemenge von feinen Krystallen, welche eine mehr oder weniger concentrirte Salzlösung aufgesogen haben, sie zeigen würden. Die Krystallnadeln können sowohl gewässertes, als wasserfreies Salz sein. Folgende Beobachtung ist sehr geeignet, meine Anschauungsart zu versinnlichen. In diesen Tagen untersuchte ich ein Pulver, welches für schwefelsaures Chinin verkauft wurde. Es bestand in 26 Th. aus 11 Asbest und 15 etwas verwittertem Borax, beim Erhitzen in der Glasröhre wurde der geschmolzene und hörbar kochende Borax so vollständig zwischen die Asbestfäden eingesogen, dass die Röhre von demselben gar nicht benetzt wurde. Das Gemisch nahm, nachdem der Borax geschmolzen war, deutlich am Volum ab.

Um Herrn Chodnew zu folgen, müsste man sich, bei der Beurtheilung der Constitution der Alkoholate, ausschliesslich an seine zwei Analysen halten. Dazu ist man aber nicht berechtigt; denn 1° ist deren Anzahl zu gering; 2° ist durchaus kein Grund vorhanden, um Graham's Analysen insgesammt zu verwerfen.

Herrn Chodnew's Hypothese, es könnten Verbindungen von Salz, Alkohol und Wasser in festen Proportionen, also Hydro-Alkoholate bestehen, wie er eines in flüssigem Zustande für salpetersaure Magnesia vermuthet, und ein festes für Chlorcalcium beschrieben und analysirt hat, wird bei den Chemikern schwerlich Eingang finden.

In Ermangelung einer festen Zusammensetzung sehen wir uns eben so vergeblich um nach andern Kennzeichen, die uns berechtigten, in den sogenannten Alkoholaten (auch Berzelius gebrauchte für sie dasselbe Beiwort) ein Analogon für Salze mit Krystallwasser anzunehmen.

Von den Verbindungen mit Krystallwasser sind sehr viele luftbeständig; kein einziges Alkoholat zeigt diese Eigenschaft.

Salze mit Krystallwasser haben oft bedeutende Härte; alle Alkoholate zeigen eine wachsartige Weichheit.

Salze mit Krystallwaser haben eine bestimmte Krystallform; eine solche ist noch für kein Alkoholat nachgewiesen.

Bis jetzt ist durchaus also kein hinreichender Grund vorhanden, um anzunehmen, dass Alkohol die Rolle des Krystallwassers über-

nehmen könne; folgende Betrachtungen machen sein Erscheinen in diesem Zustande sehr unwahrscheinlich.

Man erinnere sich an den grossen Gehalt an Krystallwasser in manchen Salzen; so beträgt er in ($2NaO, HO + PO_5$) $+ 24$ Aq. mehr als 60%. Man erwäge ferner, dass in dem bekannten Versuche 10 Th. schwefelsauren Natrons in 16 Theilen Wasser bei 33° aufgelöst, wie durch einen Zauberschlag plötzlich fest werden, und darauf nur sehr langsam geschmolzen, oder in mehr Wasser aufgelöst werden können. Diese wenigen Facta würden schon anzeigen, dass das Krystallwasser selbst, so wie es in den Salzen enthalten ist, höchst wahrscheinlich fest ist, und eigentlich Krystall-Eis genannt werden sollte. Diese Hypothese war durch das Freiwerden von viel Wärme bei der Krystallisation wasserhaltiger Salze zwar nicht bewiesen, aber doch sehr bekräftigt worden. Ganz kürzlich hat aber Person (*Comptes rendus XXIX, 300*) gefunden, dass das Krystalleis im gewöhnlichen phosphorsauren Natron dieselbe specifische und dieselbe Schmelzwärme habe, wie gefrorenes Wasser, und in Folge davon in Kältemischungen den Schnee ersetzen könne. Ich finde, dass aus Filhol's Bestimmungen des specifischen Gewichts von BaO, HO und von $BaO + 9HO$ und dem der entsprechenden Verbindungen des Strontians (*Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. XXI, 417*) berechnet werden kann, dass das erste Atom Wasser sich als Säure mit diesen Oxyden verbindet, und dabei Condensation stattfindet*), die übrigen 8 Atome von Krystallwasser dagegen fast genau mit dem spec. Gew. von Eis in den Verbindungen



$$BaO, HO + 8Aq \quad SrO, HO + 8\ Aq.$$

enthalten sind.

Wenn nun das Krystallwasser wirklich fest ist, so ist es höchst unwahrscheinlich, dass der nicht zum Gefrieren zu bringende Alkohol eine ähnliche Function übernehmen könne.

Das geringe Atomvolum des Wassers ist wahrscheinlich mit ein Grund, weshalb unter allen Flüssigkeiten das Wasser allein so eigenthümliche Verbindungen als Krystalleis eingeht; Verbindungen, von denen ich sagen möchte, dass sie auf der Grenze

---

*) Merkwürdigerweise lässt sich bei der Bildung von Kalkhydrat aus Filhol's Bestimmungen keine Condensation nachweisen.

zwischen chemischen Verbindungen und festen Lösungen stehen. Denn Substanzen mit Krystalleis zeigen zwar das eine Kriterion chemischer Verbindungen, die Zusammensetzung nach festen Proportionen; das andere, ebenso wesentliche Kennzeichen, die Aenderung in den Eigenschaften der näheren Bestandtheile, ist bei ihnen meist nur in den physikalischen Eigenschaften, in der Form, der Farbe, höchstens im Grade der Löslichkeit in Wasser ausgeprägt. Alkohol hat gegen Wasser mehr als das sechsfache Atomvolum.

Der Umstand endlich, welcher das Wasser wohl am meisten befähigt, diese eigenthümliche Art von Verbindungen einzugehen, ist seine einfache Zusammensetzung als Oxyd und seine vollkommene Neutralität. Sie ertheilen dem Wasser erst im Contact mit stark polaren Verbindungen die Eigenschaften bald einer schwachen Base, bald einer schwachen Säure. Es sammeln sich immer mehr Thatsachen an, welche zeigen, dass die Zahl der Atome von Krystalleis in einem einfachen Verhältniss stehe zu der Zahl der Sauerstoffatome in der Säure oder in dem ganzen Salze.

Alkohol lässt sich in dieser Hinsicht mit Wasser nicht vergleichen. Seine Zusammensetzung ist weniger einfach und giebt dadurch öfterer Veranlassung zu dessen Zersetzung.

Herr Chodnew versichert, „dass meine Abhandlung und meine Meinung von Alkoholaten von selbst zu Grunde gehen.“ Ich muss es jetzt dem Urtheile der Chemiker überlassen, zu entscheiden, ob seine Versicherung sich bestätigt hat.

Zusatz.

Eben so ungerecht und rücksichtslos, wie mit mir, geht Herr Chodnew auch mit anderen Chemikern um. Ich will hier nicht allein an seine Aeusserungen über die erste Analyse des Chioliths erinnern, welche Analyse Rammelsberg später dennoch ganz richtig fand. Ich darf nicht mit Schweigen übergehen, wenn einem hochverdienten, längst verstorbenen Gelehrten, wenn Fourcroy Unrecht geschieht.

Die Abhandlung Fourcroy's (*Ann. de Chim. IV, anno 1790*), als in der Universitäts-Bibliothek befindlich, war Herrn Chodnew sehr zugänglich; auch hat er sie citirt. Herr Chodnew hat ihr dieselbe Aufmerksamkeit, wie meiner Notiz ge-

schenkt. Er lässt Fourcroy das nitrate ammoniaco-magnésien beschreiben, analysiren und nach Methoden bereiten, an welche der französische Chemiker nie gedacht hat. Durch vermeintliche Berichtigung seiner Beobachtungen bereitet sich dann Herr Chodnew einen leichten, freilich etwas voreiligen Triumph.

Fourcroy hat sein nitrate ammoniaco-magnésien weder in fester Form dargestellt, noch seine Eigenschaften beschrieben; eben so wenig hat er dies Doppelsalz analysirt. Er hat blos aus der *partiellen* Fällbarkeit der Magnesia aus ihrem salpetersauren Salze vermittelst Ammoniak, auf die Existenz eines Doppelsalzes von Salpetersäure mit Ammoniak und Magnesia geschlossen, und dessen Zusammensetzung nach damals üblicher synthetischer Methode zu bestimmen gesucht.

Ich glaube mich, als bei der Sache selbst betheiligt, jedes Schlusses über Herrn Chodnew's Art die Arbeiten seiner Vorgänger zu behandeln, enthalten zu müssen.

XXIV.

Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen Basen.

Nachstehendes ist ein gedrängter Auszug der bis jetzt in den Annalen der Chemie und Pharmacie erschienenen Arbeiten A. W. Hofmann's über das *Anilin, Toluidin, Cumidin.*

Schon vor mehreren Jahren veröffentlichte Hofmann eine Abhandlung über eine Reihe chlor- und bromhaltiger Verbindungen, die, obwohl nur zum Theil aus dem *Anilin* direct darstellbar, dennoch mit dieser Base in der innigsten Beziehung stehen. Diese Arbeit enthält folgende Resultate.

Chloranilin und Bromanilin.

Wenn man Chlorisatin mit Kalihydrat erhitzt, so destillirt *a Chloranilin* $C^{12}H^{6}ClN$ als ölige Flüssigkeit über, welche

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII, 1.

theils in der Retorte, theils in der Vorlage erstarrt. Dieses krystallinische Product wird zur Entfernung alles Ammoniaks mit Wasser ausgewaschen und dann in siedendem Alkohol gelöst, aus welchem sich nach dem Erkalten das a Chloranilin in regelmässigen Octaëdern ausscheidet. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff und flüchtigen und fetten Oelen. Geruch und Geschmack sind mit denen des Anilins vollkommen identisch. Das Chloranilin schmilzt bei 65° zu einer gelben Flüssigkeit, die bei 57° zu einer Masse von gelben Octaëdern erstarrt. Sein Siedepunkt liegt über 200°. Mit Wasser lässt es sich schnell überdestilliren. Für sich bis zum Siedepunkte erhitzt, zersetzt es sich theilweise unter Ammoniakbildung. Die wässrige Lösung des Chloranilins reagirt neutral. Wird es mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, so tritt eine lebhafte Reaction ein und es scheiden sich Krystalle von Nitrophenissäure aus. Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erwärmt, bildet es Chloranil und b und c Chlorspirolsäure. Brom bewirkt die Entstehung von Bromchloranilin $C_{12}H_4NBr_2Cl$. Durch Chlorkalklösung tritt bei dem Chloranilin nicht die blaue Färbung des Anilins ein. Leitet man Chloranilin über erhitztes Kali, so erhält man Chlorkalium und Anilin. Das a Chloranilin ist nur eine sehr schwache Base, welche keine andere Base, selbst nicht einmal die Thonerde aus ihren Verbindungen abzuscheiden vermag. Wohl aber entstehen Niederschläge, wenn man a Chloranilin mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Palladiumchlorid, Goldchlorid und schwefelsaurem Kupferoxyd zusammenbringt; diese Niederschläge bestehen aus Verbindungen des Chloranilins mit den Salzen.

Das *b Chloranilin* $C_{12}H_5Cl_2N$ bildet sich bei der Destillation von Bichlorisatin mit Kalihydrat und etwas Wasser. Diese Base ist nicht näher untersucht.

Das *c Chloranilin* oder Trichloranilin $C_{12}H_4Cl_3N$ entsteht, wenn man das bei der Einwirkung von Chlor auf a Chloranilin sich bildende Product mit Kalilauge destillirt; das c Chloranilin geht mit den Wasserdämpfen über und condensirt sich zu langen Krystallnadeln, die wenig im Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Das *a Bromanilin* $C_{12}H_6BrN$ entsteht aus dem Bromisatin auf gleiche Weise wie das a Chloranilin aus dem Chlorisatin.

Es verhält sich wie das a Chloranilin, krystallisirt ebenfalls in Octaëdern und schmilzt bei 50° zu einem violetten Oele, das bei 46° wieder erstarrt. Es geht auf gleiche Weise mit verschiedenen Salzen Verbindungen ein.

Das *b Bromanilin* (Bibromanilin) $C_{12}H_5Br_2N$ entsteht aus dem Bibromisatin und krystallisirt in platten, vierseitigen, rhombischen, weissen Säulen, die sich nur wenig in Wasser lösen und bei 50—60° zu einem dunklen Oel schmelzen.

Das *c Bromanilin* (Tribromanilin) $C_{12}H_4Br_3N$ bildet sich durch die Einwirkung von Brom auf Anilin und wird dargestellt, indem man zu einer Lösung von salzsaurem Anilin Bromwasser setzt und den erhaltenen Niederschlag mit Wasser destillirt. Das c Bromanilin verdichtet sich zu glänzenden schneeweissen Krystallen, die bei 117° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche bei 300° siedet und unverändert überdestillirt werden kann. Das c Bromanilin reagirt neutral, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und Aether.

Nitranilin.

Hofmann stellte in Gemeinschaft mit Muspratt *) einen Körper dar, welcher sich ähnlich der vorstehenden Verbindung von dem Anilin durch Verlust von Wasserstoff und Aufnahme der Elemente der Untersalpetersäure ableiten lässt. Man gab diesem Körper den Namen Nitranilin $C_{12} \left.\begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} N$. Diese Verbindung wird erhalten, indem man Dinitrobenzid in Alkohol löst, die Flüssigkeit mit Ammoniak sättigt und in die dunkelrothe Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas leitet, bis sich kein Schwefel mehr ausscheidet. Darauf wird durch Salzsäure der Schwefel ausgefällt und die Flüssigkeit mit Kali versetzt, wodurch ein brauner harziger Niederschlag entsteht, der mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann in siedendem gelöst wird. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten das Nitranilin in gelben, zolllangen Nadeln aus, die sich nur wenig in kaltem Wasser, in grösserer Menge in Alkohol und Aether lösen. Es schmilzt bei 110° zu einem dunkelgelben Oele und lässt

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 201

sich unverändert sublimiren. Sein Siedepunkt liegt über 285°. Durch Salpetersäure wird das Nitranilin, wahrscheinlich unter Bildung von Nitrophenissäure zersetzt. Durch Brom bildet sich eine braune harzartige Masse, die sich in Alkohol löst, und aus der Lösung krystallinisch erhalten lässt. Dieser Körper besteht wahrscheinlich aus $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\NO_4\\Br_2\end{matrix}\right\}N$. — Das Nitranilin ist eine schwache Basis; alle seine Salze reagiren sauer; es färbt Fichtenholz und thierische Haut intensiv gelb. Von den Salzen des Nitranilin sind untersucht worden:

Das salzsaure Nitranilin	$C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N + ClH$.
Das salzsaure Nitranilin und Chlorplatin	$C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N, ClH + PtCl_2$.
Das zweifach kleesaure Nitranilin	$C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}, 2HC + 2C_2O_3$.

Ueber die Einwirkung des Cyangases auf Anilin, Toluidin und Cumidin *).

Cyananilin $C^{14}H^7N^2 = Cy^7, C^{12}H^7N$.

Wenn man einen Strom Cyan durch Anilin leitet, so wird das Gas unter Wärmeentwicklung absorbirt und die Flüssigkeit fängt an sich zu röthen, welche Färbung sich endlich bis zur Undurchsichtigkeit steigert. Die Flüssigkeit riecht stark nach Cyanwasserstoffsäure und es bildet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Absatz, der wesentlich aus einer neuen Salzbase, dem Cyananilin, besteht. Behandelt man auf gleiche Weise eine kalte, weingeistige Anilinlösung (1Th. Anilin auf 5—6 Th. Alkohol), so beobachtet man dieselben Erscheinungen, die sich abscheidenden Krystalle sind aber reiner und besser ausgebildet. Man reinigt die Krystalle, indem man dieselben in verdünnter Schwefelsäure löst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, wodurch gelbliches Cyananilin niederfällt, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol farblos erhalten werden kann. Das Cyananilin erscheint in farb-, geruch- und geschmacklosen Flittern, welche den Glanz des metallischen Silbers besitzen.

---

*) Abhandlung I. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVI, 129.

Eben so schwer löslich wie in Alkohol ist das Cyananilin in Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Benzol, fetten und ätherischen Oelen. In Wasser ist es unlöslich. Es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erwärmen schmilzt das Cyananilin zwischen 210° und 220° zu einem gelben Oele, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Erhitzt man einige Grade über den Schmelzpunkt, so erfolgt eine vollkommne Zersetzung, die Masse bräunt sich und verkohlt, während Anilin und Cyanammonium entweichen. Die Lösungen des Cyanilins sind vollkommen neutral. Die dem Anilin angehörigen Reactionen, die auch noch bei der abgeleiteten Chlor- und Brombase wahrzunehmen sind, fehlen dem Cyanilin. Fichtenholz nimmt in den sauren Lösungen der Base keine gelbe Färbung an; eben so sind Chlorkalk und verdünnte Bromsäurelösung ohne Einwirkung.

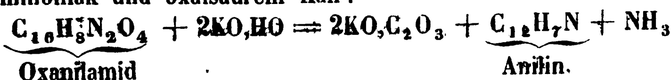
Bringt man das Cyananilin mit Säuren längere Zeit in Berührung, so leidet dasselbe eine eigenthümliche Veränderung, indem sich das Cyan mit den Elementen des Wassers umsetzt, während Anilin frei wird. Um diese Zerlegung zu vermeiden, ist es nöthig, die Salze so schnell wie möglich in fester Form zu erhalten. Die Constitution der Cyananilinsalze ist die der Salze des Anilins. Die von Hofmann dargestellten und analysirten Verbindungen dieser Base sind folgende:

Cyananilin	$C_{12}H_7N,Cy$
Salzsaures Cyananilin	$C_{12}H_7N,Cy,ClH.$
Bromwasserstoffsaures Cyananilin	$C_{12}H_7N,Cy,ClBr.$
Salpetersaures Cyananilin	$C_{12}H_7N,Cy,NO_5HO.$
Platinsalz	$C_{12}H_7N,Cy,ClH + PtCl_2.$
Goldsalz	$C_{12}H_7N,Cy,ClH + AuCl_3.$

Nicotin und Chinolin (Leukol) liefern mit Cyan keine dem Cyananilin entsprechende Base, sondern braune, nicht krystallinische Zersetzungsproducte, die keine basischen Eigenschaften besitzen; eben so wenig gelang es, mit dem Ammoniak, welches man als den Prototypen aller organischer Basen zu betrachten gewohnt ist, eine dem Cyananilin correspondirende Verbindung darzustellen.

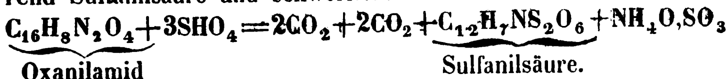
Ueber das Verhalten des Cyananilins gegen Säuren und Basen *).

Das Cyananilin wird durch Säuren sehr leicht zersetzt. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst diese Base leicht auf, mit concentrirter Säure verwandelt sie sich sogleich in chlorwasserstoffsaures Salz, das aber in starker Salzsäure unlöslich ist. Dampft man die Lösung in verdünnter Säure ab, so erhält man fünf verschiedene Verbindungen, welche nur mit Schwierigkeit getrennt werden können. Um sie zu trennen, wurde die weisse Krystallmasse, die nach dem Eintrocknen der Lösung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure zurückblieb, mit kaltem Wasser gewaschen, in welchem sich Chlorammonium und chlorwasserstoffsaures Anilin löst. Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand wird mit heissem Wasser behandelt, in welchem sich *Oxamid* und *Oxanilamid* lösen, der Rückstand enthält endlich *Oxanilid*, $C_{14}H_6NO_2 = C_{12}H_6N,C_2O_2$, das aus Benzol umkrystallisirt, sich in glänzenden Schuppen abschied, die beim Waschen mit Alkohol vollkommen weiss wurden. Das *Oxanilamid* oder *Oxanilid-Oxamid* $C_{16}H_8N_2O_4 = C_{12}H_6N,C_2O_2 + NH_2,C_2O_2$ scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten oder Concentriren in weissen, hornartigen, seidenglänzenden Flocken ab. Diese Verbindung ist dem später anzuführenden Anilinharnstoff (Carbamid-Carbanilid) entsprechend zusammengesetzt. Das Oxanilamid löst sich in verdünnter Kalilauge, die Lösung trübt sich jedoch bald unter Bildung von Anilin, Ammoniak und oxalsaurem Kali:



$$\underbrace{C_{16}H_8N_2O_4}_{\text{Oxanilamid}} + 2KO,HO = 2KO,C_2O_3 + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + NH_3$$

Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf das Oxanilamid nicht ein, concentrirte entwickelt Kohlensäure und Kohlenoxyd, während Sulfanilsäure und schwefelsaures Ammoniak zurückbleiben:



$$\underbrace{C_{16}H_8N_2O_4}_{\text{Oxanilamid}} + 3SHO_4 = 2CO_2 + 2CO_2 + \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilsäure.}} + NH_4O,SO_3$$

Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf das Cyananilin wie Chlorwasserstoffsäure. Brom greift das Cyananilin heftig an, das sich

*) Abhandlung V. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIII, 180.

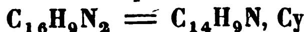
hierbei bildende erste Product ist wahrscheinlich Tribromcyananilin, aber unter dem Einflusse der in der Reaction freigewordenen Bromwasserstoffsäure bildet sich Tribromanilin, das sich beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen Nadeln ausscheidet. — Mit wässriger oder alkoholischer Kalilösung kann das Cyananilin Stunden lang im Sieden erhalten werden, ohne dass eine Veränderung stattfindet. Nur beim Schmelzen mit Kali erfolgt eine Zersetzung, indem sich Anilin und Ammoniak entwickelt; im Rückstand ist keine Oxalsäure, da letztere bei der hohen Zersetzungstemperatur unter Wasserstoffentwickelung zu Kohlensäure wird.

Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{C_{14}H_7N_2}_{\text{Cyananilin}} + 2\,KO, HO + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + NH_3 + H + 2\,(KO,CO_2)$$

Cyantoluidin.

Eine alkoholische Lösung von *Toluidin* zeigte beim Behandeln mit Cyangas absolut dieselben Erscheinungen. Das bei dieser Reaction entstehende *Cyantoluidin* gleicht in jeder Beziehung dem Cyananilin, nur ist es noch weniger löslich in Alkohol und Aether. Dieser Körper war offenbar nach der Formel



$$C_{16}H_9N_2 = C_{14}H_9N, Cy$$

zusammengesetzt.

Cyancumidin.

Mit noch grösserer Leichtigkeit lässt sich aus dem Cumidin die entsprechende Cyanverbindung darstellen. Die mit Cyan gesättigte Alkohollösung setzt schnell lange Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden. Es giebt mit Salzsäure ein schwer lösliches Salz. Die Analyse führte zu der Formel $C_{20}H_{13}N_2 = C_{18}H_{13}N, Cy$.

Ueber die Einwirkung des Jods auf Anilin *).

Jod löst sich in wasserfreiem Anilin mit dunkelbrauner

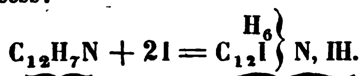
---

*) Abhandlung II.; Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVII, 61.

Farbe und es tritt sogleich eine ziemlich heftige Wärmeentwickelung ein. Wasserfreies Anilin erstarrt mit 1½ Th. Jod nach und nach versetzt, nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche hauptsächlich aus jodwasserstoffsaurem Jodanilin besteht. Versetzt man diese Masse mit verdünnter Salzsäure (1,11 spec. Gew.), so werden die jodwasserstoffsauren Salze zerlegt, es bildet sich schwerlösliches chlorwasserstoffsaures Jodanilin, während chlorwasserstoffsaures Anilin in Lösung bleibt. Das chlorwasserstoffsaure Jodanilin wird durch Waschen mit Wasser, Salzsäure und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Die filtrirte Lösung ist farblos und setzt beim Abkühlen grosse perlmutterglänzende, der Benzoësäure sehr ähnliche Tafeln des salzsauren Salzes ab. Aus der Lösung dieses Salzes fällt Aetzammoniak einen blendend weissen krystallinischen Niederschlag von Jodanilin, welches man durch Fällen einer alkoholischen Lösung mit Wasser vollkommen rein erhält.

Jodanilin.

Das auf die angegebene Weise erhaltene *Jodanilin* hat die Formel $C_{12}H_6IN$; die Bildung desselben erfolgt durch einfachen Substitutionsprocess:



$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2I = \underbrace{C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\} N, IH}_{\text{Jodwasserstoffsaures Anilin}}.$$

Das Jodanilin gleicht in den meisten Beziehungen dem Anilin und noch mehr dem Chloranilin und Bromanilin. Derselbe angenehme weinartige Geruch, derselbe brennend aromatische Geschmack, dieselbe Löslichkeit in Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Das Jodanilin ist schwerer als Wasser, darin nur spärlich löslich und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Es bildet prismatische Krystalle, die bei 60° schmelzen, bei 51° erstarren. In höherer Temperatur verflüchtigt sich das Jodanilin ohne Zerlegung, mit Hülfe von Wasserdämpfen destillirt es mit grosser Leichtigkeit. Es besitzt eben so wie das Anilin und die Chlor- und Bromverbindung, die Eigenschaft Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb zu färben, erzeugt aber mit Chlorkalk nicht die purpurviolette Reaction, welche das Anilin charakterisirt. Von fester Chlorsäure wird

geschmolzenes Jodanilin mit Heftigkeit zerstört, die Masse entzündet sich aber nicht, wie beim Anilin und Bromanilin. An der Luft überzieht sich das Jodanilin rasch mit einer braunen, metallglänzenden Schicht und nach und nach wird es unter Abscheidung von Jod schwarz.

Die Jodanilinsalze krystallisiren mit derselben Leichtigkeit wie die Anilinsalze, sie sind indessen meist noch weniger löslich.

Es wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Jodanilin	$C_{12} \left. \begin{matrix} H_6 \\ I \end{matrix} \right\} N$,
Chlorwasserstoffsaures Jodanilin	$C_{12} \left. \begin{matrix} H_6 \\ I \end{matrix} \right\} N, ClH$
Schwefelsaures Jodanilin	$C_{12} \left. \begin{matrix} H_6 \\ I \end{matrix} \right\} N, SO_3, HO$
Oxalsaures Jodanilin	$C_{12} \left. \begin{matrix} H_6 \\ I \end{matrix} \right\} N, C_2\,O_3, HO$
Platinverbindung	$C_{12} \left. \begin{matrix} H_6 \\ I \end{matrix} \right\} N, ClH, PtCl_2$

Das Jodanilin wird durch Kalium schon bei gelindem Erwärmen zerlegt; es bildet sich Jodkalium und Cyankalium. Eine alkoholische oder wässrige Kalilösung ist ohne zersetzende Einwirkung. Chlor erzeugt Trichloranilin und Chlorophenissäure, wobei das Jod als Chlorjod entwickelt wird. Ebenso verhält sich Brom. Auch die Oxydationsmischung von chlorsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure verhält sich gegen Jodanilin gerade so wie gegen Anilin; es bildet sich nämlich Chloranil und Chlorophenissäure. Salpetersäure erzeugt Nitrophenissäure. Kaliumamalgam, sowie metallisches Zink und eine freie Säure, regenerirt aus Jodanilinsalzen, Anilin.

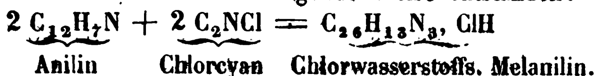
Einwirkung des Chlorcyans, Bromcyans und Jodcyans auf Anilin *).

Melanilin $C_{26}H_{13}N_3$.

Wenn man gasförmiges Chlorcyan, so wie man es durch die Einwirkung von Chlor auf befeuchtetes Cyanquecksilber erhält, mit wasserfreiem Anilin zusammenbringt, so wird ersteres unter

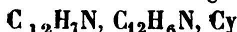
*) Abhandlung III., Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVI., 129.

bedeutender Temperaturerhöhung verschluckt, die Flüssigkeit nimmt eine dunkle Färbung an und verdickt sich nach und nach zu einer krystallinischen Masse. Lässt man so lange Chlorcyangas einströmen, bis selbst nach dem Erwärmen nichts mehr absorbirt wird, so erhält man eine feste, durchsichtige, schwarzbraune Substanz, die ihrer Hauptmasse nach aus dem chlorwasserstoffsauren Salze einer neuen Base besteht, für welche Hofmann den Namen *Melanilin* vorschlägt. Zur Reindarstellung löst man diese Masse in heissem Wasser, zu welchem man etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat und fällt die Lösung mit Ammoniak oder Kali. Es scheidet sich dadurch eine blendend weisse, zähe Substanz ab, die nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. Das auf diese Weise erhaltene rohe Melanilin wird mit kaltem Wasser gewaschen und nach der Entfernung des Chlorkaliums ein bis zweimal aus einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol umkrystallisirt. Das Melanilin ist aus dem Anilin auf folgende Weise entstanden:



$$2\,\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2\,\underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan}} = \underbrace{C_{26}H_{13}N_3,\ ClH}_{\text{Chlorwasserstoffs. Melanilin.}}$$

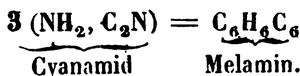
Mit Berücksichtung der Bildungsweise des Melanilin nimmt die rationelle Formel des Melanilins folgende Gestalt an:



$$C_{12}H_7N,\ C_{12}H_6N,\ Cy$$

welche eine Verbindung von Anilin mit Cyananilid repräsentirt.

Eine entsprechende Ammoniak-Verbindung ist nicht bekannt, obgleich das Melamin Liebig's eine gewisse Analogie darbietet, da man dasselbe als eine Verbindung betrachten kann, in welcher 3 Aequiv. Cyanamid zu einem basischen Systeme zusammengetreten sind:



$$\underbrace{3\,(NH_2,\ C_2N)}_{\text{Cyanamid}} = \underbrace{C_6H_6C_6}_{\text{Melamin.}}$$

Das *Melanilin* bildet weisse, harte, zerreibliche Metallblättchen, welche feucht der Luft ausgesetzt, leicht einen Strich ins Röthliche annehmen. Die Krystalle sind vollkommen geruchlos, haben aber, besonders in alkoholischer Lösung, einen bittern Geschmack. Sie schmelzen bei 120—130° zu einem bittern Oele, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bis auf 140—150° erhitzt, tritt eine Zersetzung ein, indem farbloses Anilin überdestillirt, während eine durchsichtige, schwarzbraun gefärbte,

amorphe Masse in der Retorte zurückbleibt. Die krystallisirte Base schwimmt auf Wasser, die geschmolzene sinkt darin unter. Das Melanilin löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, fetten und ätherischen Oelen. Es hat kaum eine Reaction auf Pflanzenfarben. Die Lösungen seiner Salze ertheilen dem Fichtenholze keine gelbe Farbe; sie erleiden durch Chromsäure nicht die eigenthümliche Veränderung, welche die Anilinsalze charakterisirt. Auch mit einer Lösung von Bleichkalk entsteht keine violette Färbung wie beim Anilin.

Das *Melanilin* bildet mit den meisten Säuren gut krystallisirbare, farblose, schwach geröthete Salze, welche der doppelten Zersetzung fähig, und in ihrer Constitution denen des Ammoniaks vollkommen analog sind.

Die von Hofmann dargestellten und analysirten Salze sind:

Schwefelsaures Melanilin	$C_{26}H_{13}N_3$, SO_3, HO.
Salpetersaures Melanilin	$C_{26}H_{13}N_3$, NO_5, HO.
Zweifach oxalsaures Melanilin	$C_{26}H_{13}N_3$, $2C_2O_3$, HO.
Chlorwasserstoffsaures Melanilin	$C_{26}H_{13}C_3$, ClH.
Jodwasserstoffsaures Melanilin	$C_{26}H_{13}N_3$, IH.
Platindoppelsalz	$C_{26}H_{13}N_3$, ClH, $PtCl_2$.
Goldchloridverbindung	$C_{26}H_{13}N_3$, ClH, $AuCl_3$.
Silberverbindung	$2\,(C_{26}H_{13}N_3)$, AgO, NO_5.

In dem Melanilin lassen sich ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch aequivalente Mengen Chlor, Brom, Jod, Cyan und Untersalpetersäure ersetzen, wobei das Melanilin seinen basischen Charakter nicht einbüsst. Man erhält auf diese Weise die folgenden Körper:

Dichloromelanilin $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N,\ C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}NCy.$

Dibromomelanilin $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N,\ C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\Br\end{matrix}\right\}NCy.$

Dijodomelanilin $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}N,\ C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\I\end{matrix}\right\}NCy.$

Dinitromelanilin $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N,\ C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}HCy.$

Dicyanomelanilin $C_{12}\,H_7N,\ C_{12}H_6NCy,\ 2\,Cy.$

Das Melanilin ist eine gepaarte Base von ähnlicher, obwohl complicirterer Constitution wie das Cyananilin. Während aber in

dem letzteren das Anilinatom nur ein Aequivalent Cyan assimilirt hat, finden wir dasselbe in dem Melanilin mit einer ganzen Cyanverbindung, mit dem Cyananilid vereinigt, und diese Fähigkeit des Anilins sich, unbeschadet seiner basischen Eigenschaften, mit anderen Verbindungen zu verschmelzen, hat in dem Melanilin noch keine Grenze gefunden, da wir in dem Dicyanomelanilin zwei weitere Cyanaequivalente eintreten sehen.

Betrachtet man die organischen Basen nach der Ansicht von Berzelius als gepaarte Ammoniakverbindungen, so erscheinen das Cyananilin und das Melanilin als gepaarte Basen zweiter Ordnung, d. h. in diesem Körper haben sich dem Ammoniakkern, ausser dem Paarling $C_{12}\ H_4 = An$, noch andere Verbindungen wie Cyan u. s. w. zugelegt, und die rationellen Formeln dieser Körper nehmen nunmehr folgende Gestalt an:

Ammoniak	NH_3
Anilin	NH_3 (An)
Cyananilin	NH_3, (AnCy)
Melanilin	NH_3, (An, Ad, Cy, An)
Dicyanomelanilin	NH_3, (AnCy, AdCy, AnCy).

Anilide *).

Anilide sind bekanntlich Körper, welche nach Analogie der Amide zusammengesetzt sind. Gerhardt zeigte schon vor fünf Jahren, dass das Anilin sich auch dem Ammoniak in sofern ähnlich verhalte, als aus seinen Salzen Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss wie im Wasser austreten können, unter Bildung von Verbindungen, die als Anilidverbindungen bezeichnet werden. Sie sind den Amidverbindungen sehr ähnlich, entstehen unter den nämlichen Umständen und geben mit concentrirten Säuren nicht Ammoniak, sondern Anilin. Hofmann hat nun durch die Entdeckung des *Anilinharnstoffs* (anomalen cyansauren Anilins) und des Zusammenhanges des Toluidins und Cumidins mit dem Anilin **) von Neuem gezeigt, in welcher engen Beziehung Ammoniak- und Anilinverbindungen stehen.

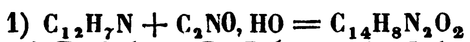
---

*) Abhandlung IV. Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 129.

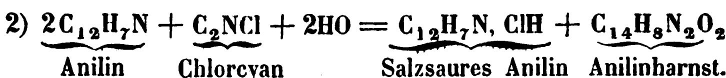
**) Dies. Journ. XLVIII, 243.

Anilinharnstoff $C_{14}H_8N_2O_2$.

Wenn man Chlorcyan in Beisein von Wasser auf Anilin einwirken lässt, oder man vorher das Anilin nicht sorgfältig entwässert hatte, so bildet sich neben dem Melanilin *Anilinharnstoff* oder *anomales cyansaures Anilin* (in anderen Abhandlungen Hofmann's Carbamid-Carbanilid oder Carbanilamid genannt). Durch Behandeln mit Thierkohle und eine oder zwei Krystallisationen aus siedendem Wasser kann man diesen Körper rein erhalten. Der Anilinharnstoff bildet sich neben Melanilin in dem Maasse, als das Anilin oder das Chlorcyan wasserhaltig ist. Dieselbe Verbindung entsteht beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem oder chlorwasserstoffsaurem Anilin mit cyansaurem Kali; oder, wenn man den Dampf von Cyansäurehydrat in wasserfreies Anilin leitet. Diese Entstehungsweisen erklären sich durch folgende Gleichungen:

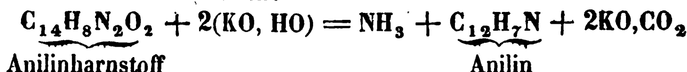


$$1)\ \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_2NO, HO}_{\text{Cyansäure.}} = \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Anilinharnstoff}}$$



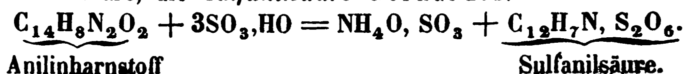
$$2)\ \underbrace{2C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan}} + 2HO = \underbrace{C_{12}H_7N, ClH}_{\text{Salzsaures Anilin}} + \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Anilinharnst.}}$$

In kaltem Wasser löst sich Anilinharnstoff nur spärlich, reichlich aber in siedendem. Ueberschüssige Krystalle schmelzen in der gesättigten Lösung zu einer öligen Flüssigkeit, welche zu Boden sinkt. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether. Durch verdünnte Säuren wird er selbst in der Siedehitze nicht zersetzt. Durch siedende Kalilösung oder durch Schmelzen mit Kalihydrat entwickeln sich Ammoniak und Anilin und es bleibt kohlensaures Kali zurück:



$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Anilinharnstoff}} + 2(KO, HO) = NH_3 + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2KO,CO_2$$

Concentrirte Schwefelsäure löst den Anilinharnstoff anscheinend ohne Zersetzung, allein schon bei geringem Erwärmen erfolgt eine reichliche Kohlensäureentwickelung, und im Rückstande findet sich kohlensaures Ammoniak und eine gepaarte Schwefelsäure, die *Sulfanilsäure* Gerhardt's.



$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Anilinharnstoff}} + 3SO_3,HO = NH_4O, SO_3 + \underbrace{C_{12}H_7N, S_2O_6}_{\text{Sulfanilsäure.}}.$$

Die Bildung dieses Körpers bei der Einwirkung von Cyan-

säuredampf aus Anilin liess **Hofmann** denselben als eine dem Harnstoff correspondirende Anilinverbindung erscheinen, als einen Harnstoff, verbunden mit den Elementen $C_{12}H_4$, welche sich dem Ammoniak in seinem Uebergang in Anilin zugesellt haben:

Harnstoff NH_3, HC_2NO_2

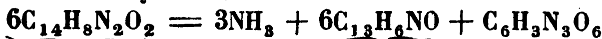
Anilinharnstoff $(C_{12}H_4)\ NH_3, HC_2NO_2$.

Diese Anschauungsweise wird aber nicht durch das Verhalten der Anilinverbindungen unterstützt, welcher alle basischen Eigenschaften fehlen. Wohl aber gestattet die Formel der Anilinverbindungen eine andere Auslegung, die Gleichung:



$$C_{14}H_8N_2O_2 = NH_2, CO + C_{12}H_6N, CO$$

zeigt, dass sich dieser Körper als eine Verbindung von einfachem und gepaartem Carbamid betrachten lässt. Diese Auslegung findet durch den Versuch eine überraschende Bestätigung, da sich der Anilinharnstoff in der Wärme in seine Bestandtheile, in Carbanilid und Carbamid spaltet, welches letztere sogleich sich in Ammoniak und Cyanursäure zersetzt:



$$\underbrace{6C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Anilinharnstoff oder Carbamid-Carbanilid.}} = 3NH_3 + \underbrace{6C_{13}H_6NO}_{\text{Carbanilid}} + \underbrace{C_6H_3N_3O_6}_{\text{Cyanursäure.}}$$

Es ist von Interesse, dass **Hofmann** bereits einen zweiten Körper von ähnlicher Constitution entdeckt hat, so dass der Anilinharnstoff als gepaarte Amidverbindung nicht mehr vereinzelt dasteht. Durch die Metamorphose des Cyananilins entsteht nämlich eine Verbindung, das Oxamid-Oxanilid, die zu dem Anilinharnstoff (Carbamid-Carbanilid) in folgender Beziehung steht:

Carbamid-Carbanilid $NH_2, C\ O;\ C_{12}H_6N, CO$

Oxamid-Oxanilid $NH_2, C_2O_2;\ C_{12}H_6N, C_2O_2$.

Carbamid-Nitrocarbanilid.

Diese Verbindung bildet sich neben dem basischen Dinitromelanilin als ein zweiter indifferenter Körper bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Nitranilin. Diese Analyse zeigte, dass diese Substanz die nitrirte Verbindung des vorigen Körpers sei, also:



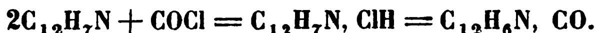
$$C_{14}\left.\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right\}N_2O_2$$

Das Carbamid-Nitrocarbanilid scheidet sich aus der Lösung des rohen Productes der Reaction in siedendem Wasser beim

Erkalten in langen gelben Nadeln aus. — Eine analoge Verbindung $C_{14} \left.\begin{matrix} H_7 \\ J \end{matrix}\right\} N_2O_2$ erzeugt sich neben Diiodomelanilin bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Jodanilin.

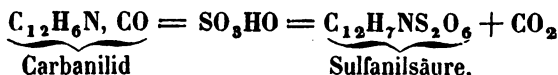
Carbanilid.

Das *Carbanilid* $C_{13}H_6NO = C_{12}H_6N, CO$ löst sich nur wenig in Wasser, reichlich dagegen in Alkohol und Aether. Aus der siedend alkoholischen Lösung scheiden sich beim Abkühlen schöne seidenglänzende Nadeln aus, die häufig einen Stich ins Röthliche haben, welcher sich beim Behandeln mit Thierkohle verliert. Das Carbanilid ist geruchlos, entwickelt aber beim Erwärmen einen erstickenden, dem der Benzoësäure ähnlichen Geruch. Es schmilzt bei 205° und destillirt unverändert über. Wenn man bei der Darstellung des Anilinharnstoffs durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in Anilin eine zu starke Erhitzung nicht sorgfältig vermeidet, so erhält man als secundäres Product Carbanilid in grosser Menge. Die einfachste Art seiner Darstellung ist aber, chlorfreies Phosgengas auf Anilin einwirken zu lassen, das Anilin erstarrt sogleich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu einem Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Anilin und Carbanilid:



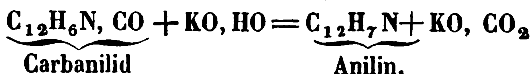
$$2C_{12}H_7N + COCl = C_{12}H_7N, ClH = C_{12}H_6N, CO.$$

Das rohe Product wird mit siedendem Wasser behandelt, wodurch sich das chlorwasserstoffsaure Salz auflöst, während Carbanilid zurückbleibt, das durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden kann. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Carbanilid unter Entwickelung reiner Kohlensäure in Sulfanilsäure:



$$\underbrace{C_{12}H_6N, CO}_{\text{Carbanilid}} = SO_3HO = \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilsäure.}} + CO_2$$

Sieden mit concentrirter Kalilösung oder Schmelzen mit Kalihydrat veranlasst die Rückbildung von Anilin, während kohlensaures Kali in der Retorte zurückbleibt:



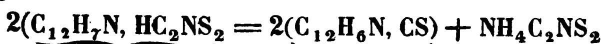
$$\underbrace{C_{12}H_6N, CO}_{\text{Carbanilid}} + KO, HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + KO, CO_2$$

Dieselbe Zersetzung erfolgt, obwohl weniger vollkommen, wenn feuchtes Carbanilid schnell erhitzt wird.

Enwirkung der Wärme auf das rhodanwasserstoffsaure Anilin.

Das rhodanwasserstoffsaure Salz kann man leicht durch Sättigung von Rhodanwasserstoffsäure mit Anilin erhalten. Die Lösung scheidet beim Abdampfen rothe Oeltropfen ab, die nur allmählich krystallinisch erstarren. Dieses Salz schmilzt bei gelindem Erwärmen, geräth durch Erhöhung der Temperatur in eine Art von Kochen, indem eine stürmische Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium eintritt, und es destillirt bei fortgesetztem Erhitzen eine farblose ölige Flüssigkeit über, welche in dem Wasser der Vorlage zu einer halbfesten Krystallmasse erstarrt. Als Rückstand bleibt ein schwarz gefärbter harzähnlicher Körper. Das Destillat giebt bei wiederholter Destillation zwei Flüssigkeitsschichten, von welchen die untere aus Schwefelkohlenstoff, die obere aus einer Lösung von Schwefelammonium besteht. Die krystallinische Verbindung bleibt hierbei in der Retorte zurück. Letztere ist ein dem Carbanilid entsprechenden Körper, in welchem der Sauerstoff durch eine aequivalente Menge Schwefel vertreten ist. Sie ist *Sulfocarbanilid* und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_6N, CS$.

Die Bildung dieses Körpers lässt sich durch folgende Gleichung erklären:



$$2(\underbrace{C_{12}H_7N, HC_2NS_2}_{\text{Rhodanwasserstoffsaures Anilin}} = 2(\underbrace{C_{12}H_6N, CS)}_{\text{Sulfocarbanilid}} + \underbrace{NH_4C_2NS_2}_{\text{Rhodanammonium.}}$$

Dabei wird das Rhodanammonium unter dem Einflusse der Wärme in Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Melam zersetzt, welches letztere sich bei stärkerem Erhitzen weiter in Ammoniak und Mellon spaltet.

Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Anilin.

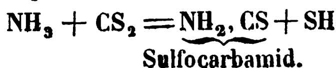
Auf einfachere Weise lässt sich das *Sulfocarbanilid* durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Anilin darstellen. Wenn man beide Körper mit einander mischt, so beginnt nach einigen Stunden sich Schwefelwasserstoff zu entwickeln und die Flüssigkeit erstarrt allmählich zu einer schuppigen Krystallmasse. Sobald die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat, wird die Digestion unterbrochen und die entstandenen Krystalle von *Sulfocarbanilid* brauchen nur noch durch Aufsieden von anhän-

gendem Schwefelkohlenstoff befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt zu werden. Die Bildung des Sulfocarbanilids erklärt sich auf folgende Weise:

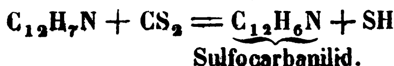


$$\underbrace{C_{12}H_7N,}_{\text{Anilin}} CS_2 = \underbrace{C_{12}H_6N,}_{\text{Sulfocarbanilid.}} CS + SH$$

Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Anilin bietet eine bemerkenswerthe Analogie mit der Zersetzung der Schwefelverbindung mit Ammoniak, da Zeise gezeigt hat, dass eine alkoholische Lösung von Schwefelkohlenstoff unter dem Einflusse von Ammoniak zu Rhodanammonium wird, und die Formel des Rhodanammoniums ein Multiplum von der des Sulfocarbamids ist. Die Bildungsweisen beider Substanzen werden auf diese Weise vollkommen parallel:

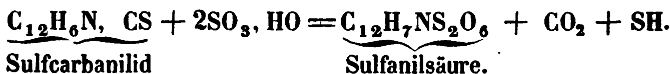


$$NH_3 + CS_2 = \underbrace{NH_2, CS}_{\text{Sulfocarbamid.}} + SH$$



$$C_{12}H_7N + CS_2 = \underbrace{C_{12}H_6N}_{\text{Sulfocarbanilid.}} + SH$$

Das *Sulfocarbanilid* ist nur wenig in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether löslich, es schmeckt ausserordentlich bitter, riecht eigenthümlich, schmilzt bei 140° und destillirt ohne Zersetzung. Verdünnte Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung; im concentrirten Zustande bewirken sie Veränderungen, welche denen des Carbanilids analog sind. Das Sulfocarbanilid löst sich in concentrirter Schwefelsäure; bei gelindem Erhitzen entwickeln sich Kohlensäure und schweflige Säure, und die Lösung erstarrt auf Zusatz von Wasser zu einer Krystallmasse von Sulfanilsäure:



$$\underbrace{C_{12}H_6N, CS}_{\text{Sulfcarbanilid}} + 2SO_3, HO = \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilsäure.}} + CO_2 + SH.$$

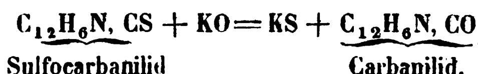
Beim Schmelzen von Sulfocarbanilid mit Kalihydrat erhält man reines Anilin, während ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefelkalium in der Retorte zurückbleibt:



$$\underbrace{C_{12}H_6N, CS}_{\text{Sulfocarbanilid.}} + 2(KO, HO) = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + KS + KO, CO_2 + HO.$$

Lässt man anstatt festen Kalihydrates eine weingeistige Kalilösung einwirken, so geht das Sulfocarbanilid in Carbanilid über,

das sich beim Erkalten der alkalischen Lösung in langen Nadeln ausscheidet:



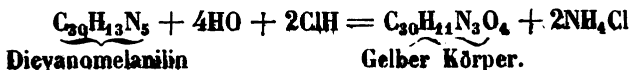
$$C_{12}H_6N, CS + KO = KS + C_{12}H_6N, CO$$

Sulfocarbanilid Carbanilid.

Dieselbe Umsetzung findet beim Erhitzen einer alkalischen Lösung von Sulfocarbanilid mit Quecksilberoxyd statt.

Metamorphosen des Dicyanomelanilins. Bildung des der Cyansäure entsprechenden Gliedes der Anilinreihe *).

Unter den Abkömmlingen des Melanilins ist bereits unter dem Namen *Dicyanomelanilin* $C_{30}H_{13}N_5$ eine Verbindung beschrieben worden, die sich durch die Einwirkung des Cyangases auf eine alkoholische Lösung der erwähnten Base bildet. Es ist schon die grosse Leichtveränderlichkeit des Dicyanomelanilins hervorgehoben worden. In dem Folgenden werden die Zersetzungsproducte dieses Körpers beschrieben. Das *Dicyanmelanilin* hat nur noch schwache basische Eigenschaften, obgleich krystallisirte Salze desselben nicht dargestellt werden konnten. Es löst sich leicht in Säuren und wird durch Kali oder Ammoniak aus der frisch dargestellten Lösung unverändert wieder abgeschieden. Kurze Zeit nach der Darstellung der Lösung tritt Zersetzung ein und es ist in der Flüssigkeit kein Dicyanomelanilin mehr enthalten. Das Dicyanomelanilin löst sich in Chlorwasserstoffsäure von gewöhnlicher Stärke zu einer klaren hellgelben Flüssigkeit, aber nach einigen Minuten schon trübt sie sich durch ihre ganze Masse und setzt langsam eine blassgelbe Substanz von undeutlich krystallinischer Structur ab. Die Flüssigkeit, aus welcher sich die neue Verbindung abgesetzt hat, enthält Chlorammonium. Der gelbliche Niederschlag löst sich kaum in Wasser, leicht in siedendem Alkohol; aus der weingeistigen Lösung scheidet er sich in krystallinischen Krusten ab. Bei 100° getrocknet hat er die Formel $C_{30}H_{11}N_3O_4$. Die Bildung desselben erklärt sich durch folgende Gleichung:

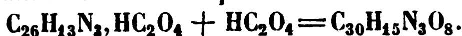


$$C_{30}H_{13}N_5 + 4HO + 2ClH = C_{30}H_{11}N_3O_4 + 2NH_4Cl$$

Dicyanomelanilin Gelber Körper.

*) Abhandlung VI. Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV, 1.

Dieser gelbe Körper lässt sich betrachten als *zweifach oxalsaures Melanilin* minus 4 Aeq. *Wasser*



$$C_{26}H_{13}N_3, HC_2O_4 + HC_2O_4 = C_{30}H_{15}N_3O_8.$$



$$\underbrace{C_{30}H_{15}N_3O_8}_{\text{Zweifach oxalsaures Melanilin.}} - 4HO = \underbrace{C_{30}H_{11}N_3O_4}_{\text{Gelber Körper.}}$$

Sie ist eine den Imiden oder Anilen analoge Verbindung und wird von Hofmann mit dem Namen *Melanoximid* oder *Oxamelanil* belegt. Die Zersetzung dieses Körpers bestätigt diese Anschauungsweise. Wird die alkoholische Lösung des Melanoximids mit Ammoniak oder Kali versetzt, so scheidet sich krystallinisches Melanilin ab und die Mutterlauge enthält beträchtliche Mengen von Oxalsäure. Kocht man eine Lösung des Melanoximids mit concentrirter Salzsäure, so absorbirt dasselbe vier Aequivalente Wasser, und es bilden sich Oxalsäure und Melanilin, ausserdem bildet sich ein noch nicht näher untersuchter Körper, der in schönen langen Nadeln krystallisirt. Hofmann versuchte, jedoch ohne Erfolg, direct durch die Einwirkung der Wärme — entweder allein oder mit Beihülfe von Entwässerungsmitteln, aus dem zweifach oxalsauren Melanilin das Melanoximid darzustellen. Es entwickelte sich hierbei Kohlenoxyd und Kohlensäure, gegen das Ende der Operation erschien ein Sublimat von Carbanilid in der Retorte, während eine zähe durchsichtige Masse zurückblieb, die beim Erkalten zu einem festen Harze erstarrte. Nebenbei entwickelte sich in hohem Grade ein bei ähnlichen Versuchen oft beobachteter cyanähnlicher Geruch, ohne dass es gelungen wäre, den räthselhaften Eigenthümer desselben festzuhalten. Die Condensation dieses Körpers gelang erst, als Hofmann, anstatt des zweifach-oxalsauren Melanilins das Melanoximid der Einwirkung der Wärme unterwarf.

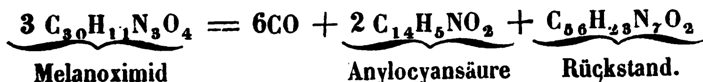
Wenn man Melanoximid der trocknen Destillation unterwirft, so schmilzt dasselbe und entwickelt reichliche Mengen von Gas, in welchen Kohlenoxydgas vorherrschend ist. Während der Gasentwickelung destillirt eine Flüssigkeit von leichtgelber Farbe und äusserst starkem Geruch, der gleichzeitig an den des Anilins, des Cyans und der Cyanwasserstoffsäure erinnert. Gegen das Ende der Destillation bildet sich ein Sublimat von Car-

nanilid, und es bleibt in der Retorte ein schwachgefärbter harzähnlicher Körper zurück. Die condensirte Flüssigkeit wird von dem beigemengten Carbanilid durch starkes Abkühlen und Abfiltriren und Rectificiren getrennt. Das auf diese Weise erhaltene Product ist farblos, leicht beweglich, schwerer als Wasser, von starkem Lichtbrechungsvermögen und dem erwähnten heftigen Geruche. Die Analyse führte zu der Formel $C_{14}H_5NO_2$. Hofmann bezeichnete diese Verbindung mit dem Namen *Anilocyansäure*, da ihre Formel sich von der des Anilins um dieselbe Differenz unterscheidet, wie die Cyansäure C_2NO, HO, von der des Ammoniaks.

Um die Zersetzung des Melanoximids durch die Wärme aufzuklären, untersuchte Hofmann auch die Wirkung der Hitze auf Melanilin. Dieser Körper schmilzt bei 120—130° und zersetzt sich bei 170°, wobei Anilin und später Ammoniak übergeht, während ein durchsichtiger, gelblicher, harzartiger Rückstand bleibt, der sich nicht in Wasser, schwierig in Alkohol zu einer trüben Flüssigkeit löst. Dieser Rückstand führt durch die Analyse zu der Formel $C_{54}H_{25}N_7$. Dieser Körper lässt sich demnach betrachten als eine Verbindung von Anilin-Mellon mit Anilin.

Melon C_6N_4
Anilin-Mellon $C_6N_4\ (C_{12}H_4) = C_{18}H_4N_4$.
$$C_{54}H_{25}N_7 = C_{18}H_4N_4 + 3\ C_{12}H_7N.$$

Ein Aequivalent des Körpers $C_{18}H_4N_4$ mit den Elementen von 2 Aequiv. Anilin ($2\ C_{12}H_7N$) und ein Aequiv. Anilocyansäure $C_{14}H_5NO_2$ nimmt Hofmann in dem Rückstand von der trocknen Destillation des Melanoximid an, welches in seiner Zusammensetzung der Formel $C_{56}H_{23}N_7O_2$ nahe entsprach. Der Vorgang lässt sich durch folgende Formel erklären:



$$\underbrace{3\ C_{30}H_{11}N_3O_4}_{\text{Melanoximid}} = 6CO + \underbrace{2\ C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anylocyansäure}} + \underbrace{C_{56}H_{23}N_7O_2}_{\text{Rückstand.}}$$

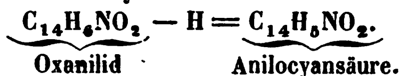
Hofmann erwähnt noch, dass die Anilocyansäure als cyansaures Phenyloxyd ($C_{14}H_5NO_2 = C_{12}H_5O, C_2NO$) betrachtet werden könne, obgleich sie sich bei der Destillation eines Gemisches von cyansaurem Kali mit phenschwefelsaurem Bary nicht bildet.

Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf verschiedene Anilinsalze und Anilide *).

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass sowohl die neutralen als auch die sauren Salze des Ammoniumoxydes unter dem Einflusse der Wärme entweder 2 oder 4 Aeq. Wasser verlieren, indem sich vier Classen von Verbindungen bilden. So verwandelt sich das neutrale oxalsaure Ammoniumoxyd durch Austreten von 2 Aequiv. Wasser in Oxamid, während sich durch Austreten von 4 Aeq. Wasser Cyan oder Oxalonitril erzeugt. Zweifach oxalsaures Ammoniumoxyd bildet durch Verlust von 2 Aeq. Wasser Oxaminsäure; andere zweifach saure Salze, wie das zweifach camphorsaure und phtalsaure Ammoniak, geben durch Elimination von 4 Aeq. Wasser Camphorimid und Succinimid. Es mögen demnach als aus Ammoniaksalzen durch Wasserverlust herstammend vier Classen von Verbindungen unterschieden werden:

1) Amide,
2) Nitrile,
3) Aminsäuren,
4) Jmide.

Aus den Anilinsalzen entstehen in gleicher Weise die den Amiden entsprechenden *Anilide*, die den Aminsäuren entsprechenden *Anilsäuren* und die den Jmiden entsprechenden *Anile*, nicht aber Körper, welche den Nitrilen entsprechen. Als Hofmann oxalsaures Anilin der trocknen Destillation unterwarf, um das Cyan der Amilinreihe ($C_{14}H_4N_2$) darzustellen, erhielt derselbe nur Oxanilid ($C_{14}H_6NO_2$); aus diesem liessen sich aber keine weiteren Wasseraequivalente ausscheiden. Beim Erhitzen verflüchtigt sich Oxanilid für sich unzersetzt oder unter Bildung von etwas Anilocyansäure:



$$\underbrace{C_{14}H_6NO_2}_{\text{Oxanilid}} - H = \underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}}.$$

Beim Erhitzen mit wasserfreiem Baryt wird hauptsächlich Anilin entwickelt; beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit Chlorzink tritt unter Entwicklung von Kohlenoxyd und

*) Abhandlung VII. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIV, 33.

Kohlensäure Verkohlung ein. — Eben so wenig gelang es, Benzoanilonitril aus dem benzoësauren Anilin darzustellen. Nach der Ansicht von Berzelius, nach welchem die organischen Basen gepaarte Ammoniakverbindungen sind, lässt sich nicht erklären, warum sich aus den Anilinsalzen keine den Nitrilen entsprechenden Körper darstellen lassen. Betrachtet man aber die Alkaloide nach Liebig als Amidverbindungen und das Anilin ebenfalls als Amid, so erscheint die Frage plötzlich in einem ganz anderen Lichte. Stellt man nämlich die Constitution des Anilins durch die Formel dar



$$(C_{12}H_5)H_2N$$

und des Oxalats und Bioxalats durch die Formeln:



$$(C_{12}H_5)H_2N,HC_2O_4$$



$$(C_{12}H_5)H_2N,HC_2O_4,HC_2O_4$$

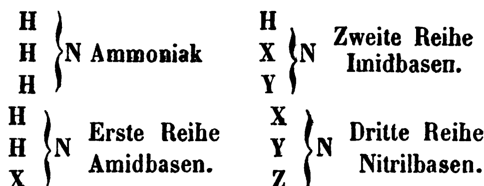
so ersieht man ohne Schwierigkeit, wie das letztere Salz 2 oder 4 Aequivalente Wasser verlieren kann (Bildung von Anilidsäuren und Anilimiden), dass das neutrale Salz ebenfalls 2 Aequiv. Wasser abgeben kann (Bildung des Oxanilids), allein es ergiebt sich mit derselben Sicherheit, dass die Eliminatin von 4 Aeq. Wasser aus letzterem Salze unmöglich ist, ohne dass zugleich der Wasserstoff des Radicals $C_{12}H_5$ (Phenyl), welches mit dem Amid verbunden ist, angegriffen wird. In der Formel des neutralen oxalsauren Anilins finden wir nur 3 Aequiv. Wasserstoff ausserhalb der Parenthese.

Constitution der flüchtigen organischen Basen, Verhalten des Anilins und Ammoniaks zu den Bromüren des Methyls, Aethyls und Amyls).*

Die Ideen Liebig's bezüglich der Constitution der Alkaloide, in der Erweiterung, deren sie natürlich fähig sind und welche durch den Fortschritt der Wissenschaft geboten wird, müssen nothwendigerweise zu einer allgemeinen Auffassung der organischen Basen führen. Die Amidverbindungen, als welche Liebig alle Alkaloide betrachtete, stellen sich nur noch als ein besonderer Fall der Umwandlungen dar, welche das Ammoniak erleiden kann. Es erscheint naturgemäss, in der Classe

*) Abhandlung VIII. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIV, 117.

der Alkaloide die den Imiden und Nitrilen entsprechenden Verbindungen aufzusuchen. Es wirft sich mit andern Worten die Frage auf, ob die verschiedenen Wasserstoffatome, welche, wie die Erfahrung gelehrt hat, durch Atome vertreten werden können, denen die basischen Eigenschaften des ursprünglichen Systems weichen müssen, sich nicht auch durch Elemente oder Gruppen von Elementen ersetzen lassen, die den alkalischen Charakter der Mutterbase entweder nicht ändern oder nur leicht modificiren. Auf diese Weise müssen sich drei Reihen organischer Basen erhalten lassen, welche aus dem Ammoniak durch Vertretung von 1, 2 oder 3 Aequiv. Wasserstoff hervorgehen. In Formeln ausgedrückt, würden sich diese Verbindungen in folgender Weise darstellen:

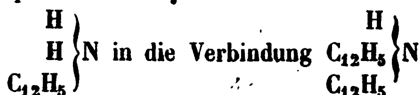


In die erste Gruppe gehören das Anilin und die von Wurtz entdeckten Basen: Methylamin u. s. w.



Basen der zweiten und dritten Gruppe sind bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Im Folgenden beschriebene Versuche zeigen aber, dass Verbindungen, welche in diese Gruppen gehören, leicht und in ausserordentlicher Mannigfaltigkeit dargestellt werden können. Hofmann meint, dass es vorzugsweise die flüchtigen Basen seien, die sich den nachstehenden Formeln anschmiegen und ist weit davon entfernt, die Constitution sämmtlicher Basen in obiges Schema einzwängen zu wollen.

Hofmann versuchte vergeblich, dem Anilin (Phenylamin) ein zweites Aequivalent Phenyl einzuschieben und die Base

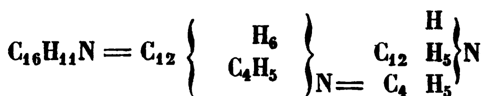


umzuwandeln; glücklicher war dieser Chemiker, als er die Radicale der gewöhnlichen Alkohole (Methyl, Aethyl, Amyl) in das

Anilin einzuführen versuchte. Die Verbindungen dieser Radicale mit dem Brom und dem Jod erschienen für diesen Zweck am geeignetsten. Auf diese Weise ist es Hofmann gelungen, durch Einwirkung dieser Bromide oder Jodide auf Ammoniak, auf Anilin, auf Nitranilin u. s. w. ein, zwei oder drei Aequivalente Wasserstoff durch ein, zwei oder drei Aequivalente eines einzigen dieser Radicale oder mehrerer zusammengenommen zu ersetzen. Die Reihe der von Hofmann schon dargestellten und voraussichtlich noch existirenden flüchtigen Basen homologer Natur ist fast eine unübersehbare zu nennen.

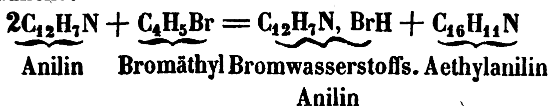
*Aethylanilin**).

Wenn man trockenes Bromäthyl auf wasserfreies Anilin einwirken lässt, so tritt eine lebhafte Reaction ein und es bilden sich flache, vierseitige Tafeln, deren Analysen sie als das bromwasserstoffsaure Salz einer neuen Base charakterisiren, welche nach der Formel:

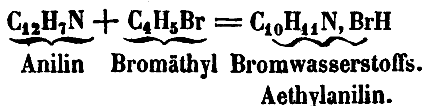


$$C_{16}H_{11}N = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\ C_{12}H_5\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}N$$

zusammengesetzt ist, sich demnach als Anilin erweist, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. C_4H_5, oder als Ammoniak, in welchem 1 Aeq. H durch $C_{12}H_5$ und ein anderes durch C_4H_5 vertreten ist. Die Bildung der neuen Base, welche Hofmann *Aethylanilin* (Aethylophenilamin) nennt, wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



$$\underbrace{2C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Bromäthyl}} = \underbrace{C_{12}H_7N, BrH}_{\text{Bromwasserstoffs. Anilin}} + \underbrace{C_{16}H_{11}N}_{\text{Aethylanilin}}$$



$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Bromäthyl}} = \underbrace{C_{10}H_{11}N, BrH}_{\text{Bromwasserstoffs. Aethylanilin.}}$$

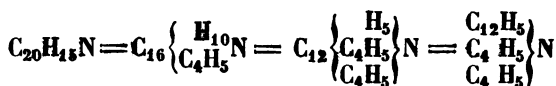
Man erhält die Base aus dem bromwasserstoffsauren Salze rein, wenn man die Lösung desselben mit concentrirter Kalilauge versetzt, und das sich abscheidende braune Oel vermittelst Kali trocknet und darauf rectificirt. Sie erscheint als farb-

*) Vergleiche dies. Journ. XLVIII, 244.

lose durchsichtige Flüssigkeit von hohem Lichtbrechungsvermögen, die sich an der Luft oder im Licht schnell bräunt und die Eigenschaften der öligen Basen im Allgemeinen hat. Sie siedet bei 204° und hat ein spec. Gewicht von 0,954 bei 18°. Mit Chlorkalk zeigt sie nicht die violette Färbung von Anilin; ihre sauren Lösungen färben aber Fichtenholz gelb; mit trockner Chromsäure entzündet sie sich. Die Salze des Aethylanilins sind in hohem Grade löslich. Hofmann untersuchte von denselben das *bromwasserstoffsaure Salz* $C_{16}H_{11}N, BrH$, die *Platinverbindung* $C_{16}H_{11}N, ClH, PtCl_2$ und das *Cyanäthylanilin* $Cy, C_{16}H_{11}N$, das durch Einleiten von Cyan in die alkoholische Lösung der Base entsteht.

Diäthylanilin.

Durch die Einwirkung von Bromäthyl auf Aethylanilin entsteht eine krystallinische Substanz, die sich als das bromwasserstoffsaure Salz einer neuen Base von der Formel



$$C_{20}H_{15}N = C_{16}\left\{\begin{matrix} H_{10} \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}N = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\}N$$

erweist. Hofmann nennt diese Körper *Diäthylanilin* oder *Diäthylophenylamin*. Die aus der bromwasserstoffsauren Verbindung erhaltene Base gleicht in ihrem Verhalten dem Aethylanilin; sie siedet bei 213,5°; ihr spec. Gewicht ist 0,939 bei 18°; sie ist unveränderlich an der Luft und verhält sich gegen Chlorkalk und Fichtenholz wie Aethylanilin. Durch längere Einwirkung von Bromäthyl scheint das Diäthylanilin keine Veränderung zu erleiden.

Durch Auflösen von Chloranilin und Nitranilin gelang es Hofmann, die Basen

Aethylchloranilin $C_{16}H_{10}ClN$ (wurde nicht analysirt)
Diäthylchloranilin $C_{20}H_{14}ClN$
Aethylnitranilin $C_{16}H_{20}N_2O_4$

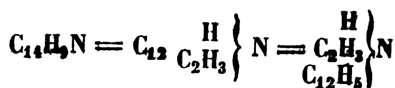
darzustellen.

Durch die Einwirkung von Brommethyl und Jodmethyl auf das Anilin wurde das

Methylanilin

dargestellt, das aus dem Salze abgeschieden, als durchsichtiges,

bei 192° siedendes Oel erscheint, das eigenthümlich riecht und sich mit Chlorkalk noch purpurviolett färbt. Es hat die Zusammensetzung:



$$C_{14}H_9N = C_{12}\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$$

Auf ähnliche Weise erhielt Hofmann aus dem Jodmethyl und Aethylanilin das

Methyläthylanilin,

das der vorhergehenden Base im Geruche gleicht, aber keine Wirkung mehr auf unterchlorigsauren Kalk zeigt; es hat die Formel $C_{18}H_{13}N$.

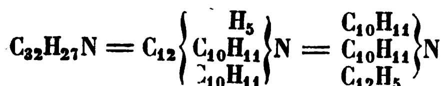
Amylanilin

wurde durch die Einwirkung von Bromamyl auf das Anilin erhalten. Es hat die Formel $C_{12}H_7N.\left(\left.\begin{matrix}H\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N\right)$ ist eine farblose Flüssigkeit und zeichnet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch einen eigenthümlichen, sehr angenehmen Rosengeruch aus. Es siedet bei 258° oder $54 = 3 \times 18°$ höher als das Aethylanilin.

Durch die Einwirkung von Bromamyl auf das Amylanilin entsteht das

Diamylanilin,

das bei 275—280° siedet und nach der Formel

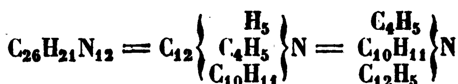


$$C_{32}H_{27}N = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$$

zusammengesetzt ist.

Amyläthylanilin.

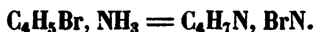
Es war jetzt nur eine Base zu analysiren, in welcher die drei Aequiv. Ammoniakwasserstoff durch drei verschiedene Radicale vertreten wären. In dem *Amyläthylanilin*, das sich durch die Einwirkung von Bromäthyl auf das Amylanilin bildet, fand sich eine Verbindung von dieser Construction. Es erscheint, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, als farbloses Oel, welches bei 262° siedet. Die Analyse der Platinverbindung fixirte die Zusammensetzung der Base, welche durch folgende Formel ausgedrückt wird:



$$C_{26}H_{21}N_{12} = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$$

Einwirkung des Bromäthyls auf Ammoniak.

Durch die Einwirkung des Bromäthyls auf Ammoniak erhielt Hofmann das von Wurtz entdeckte *Aethylamin* (Aethyliak) C_4H_7N*):



$$C_4H_5Br, NH_3 = C_4H_7N, BrN.$$

Behandelt man diesen Körper weiter mit Bromäthyl, so erhält man das *Diäthylamin* (Diäthyliak) $C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$

und durch die Einwirkung von Bromäthyl auf Diäthylamin das *Triäthylamin* (Triäthyliak) $C_{12}H_{15}N = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.$

Zum Schluss geben wir eine Zusammenstellung der Formeln der aus dem Ammoniak abgeleiteten Verbindungen, aus welcher die Hauptzüge der vorstehenden Untersuchungen schärfer hervortreten:

---

*) Vergl. dies. Journ. XLVIII, 240.

Typus.	Amidbasen.	Imidbasen.	Nitrilbasen.
		Aethylanilin $\left.\begin{matrix}H\\C_4\,H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Diäthylanilin $\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$
	Anilin (Phenylamin) $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Methylanilin $\left.\begin{matrix}H\\C_2\,H_3\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Methyläthylanilin $\left.\begin{matrix}C_2\,H_3\\C_4\,H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$
		Amylanilin $\left.\begin{matrix}H\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Diamylanilin $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$
			Aethylamylanilin $\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$
Ammoniak $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	Chloranilin $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\Cl\end{pmatrix}\end{matrix}\right\}N.$	Aethylochloranilin $\left.\begin{matrix}H\\C_4\,H_5\\C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\Br\end{pmatrix}\end{matrix}\right\}N.$	Diäthylochloranilin $\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\Cl\end{pmatrix}\end{matrix}\right\}N.$
	Bromanilin $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\Br\end{pmatrix}\end{matrix}\right\}N.$	Aethylobromanilin $\left.\begin{matrix}H\\C_4\,H_5\\C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\Br\end{pmatrix}\end{matrix}\right\}N.$	
	Nitranilin $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\NO_4\end{pmatrix}\end{matrix}\right\}N.$	Aethylonitroanilin $\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\NO_4\end{pmatrix}\end{matrix}\right\}N.$	
	Aethylamin $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.$	Diäthylamin $\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.$	Triäthylamin $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.$

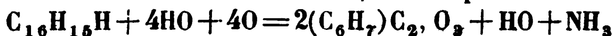
XXV.
Ueber die Constitution des Coniins.

Von
Dr. *Rudolf Wagner.*

Für das Coniin wurden drei verschiedene Formeln aufgestellt, nämlich:

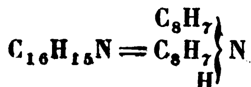
$C_{16}H_{16}N$ von Ortigosa*)
$C_{17}H_{17}N$ von Blyth**)
$C_{16}H_{15}N$ von Gerhardt***).

Vergleicht man die von den verschiedenen Chemikern bei der Analyse des Coniins und des Platindoppelsalzes erhaltenen Zahlen mit den aus den Formeln durch Berechnung gefundenen, so findet man, dass die Formel von Gerhardt die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Hofmann hat in seiner classischen Arbeit über die Constitution der organischen Basen****) es wahrscheinlich zu machen gewusst, dass die meisten derselben aus dem Ammoniak durch Substitution von 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff entstehen. Die von Blyth nachgewiesene Bildung der Buttersäure durch Oxydation des Coniins vermittelst der atmosphärischen Luft, der Einwirkung von Platinchlorid, von chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, von Salpetersäure etc.:



$$C_{16}H_{15}H + 4HO + 4O = 2(C_6H_7)C_2, O_3 + HO + NH_3$$

giebt uns ein Mittel an die Hand, die Constitution des Coniins, auf die Ideen Hofmann's fussend, mit ziemlicher Gewissheit zu ermitteln. Nehmen wir in der That in dem Coniin das Radical *Butyryl* C_8H_7 (nach Kolbe $C_6H_7C_2$) an, so lässt sich das Coniin betrachten als *Dibutyrylamin*, d. h. als Ammoniak, in welchem zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente Butyryl ersetzt worden sind, denn:



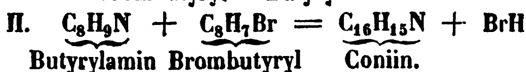
$$C_{16}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_8H_7 \\ C_8H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLII, 313.
**) Ibid. LXX, 79.
***) *Compt. rend. des travaux de Chimie, 1849, 373.*
****) Ann. d. Chem. und Pharm. LXXIV, 117 u. d. Journ. d. Bd. 232.

Das Coniin wäre dieser Ansicht zufolge eine Imidbase und dem Diäthylamin C_4H_5, $C_4H'_5$, $H + N$ Hofmann's*) analog zusammengesetzt. Ist diese angenommene Formel des Coniins die rationelle, so wäre die Möglichkeit gegeben, Coniin darzustellen. Ebenso gut, wie Hofmann aus dem Acetylbromür die Base Acetylamin $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ darzustellen hofft**), eben so lässt sich erwarten, dass aus dem Butyrylbromür (aus dem *Buttersäurealdehyd* Guckelberger's***) oder dem *Butyral* Chancel's****) erhalten) und Ammoniak *Butyrylamin* $\left.\begin{matrix}C_8H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, und durch die Einwirkung von Butyrylbromür auf diese Base Dibutyrylamin (Coniin) $\left.\begin{matrix}C_8H_7\\C_8H_7\\H\end{matrix}\right\}N$ erzeugt werden wird, denn:



I. $\underbrace{C_8H_7Br}_{\text{Brombutyryl}}, NH_3 = \underbrace{C_8H_9N}_{\text{Butyrylamin.}} + BrH$



II. $\underbrace{C_8H_9N}_{\text{Butyrylamin}} + \underbrace{C_8H_7Br}_{\text{Brombutyryl}} = \underbrace{C_{16}H_{15}N}_{\text{Coniin.}} + BrH$

Nimmt man für das Coniin die Formel $C_{16}H_{15}N$, an, so ist diese Base metamer mit dem Caprylnitril, d. h. mit dem Cyanäther des Radicales des Alkoholes der Oenanthsäure $C_{14}H_{15} + C_2N$.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIV, 162.
**) Dies. Journ. XLVIII, 245.
***) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 39
****) Dies. Journ. XXXIII, 456.

XXVI.

Ueber verschiedene organische Verbindungen.

Von

August Laurent.

(Compt rend. XXXI. 349).

Seit mehreren Jahren suchte ich in Gemeinschaft mit Herrn Gerhardt die Vorzüge eines auf neue Aequivalente*) basirten Systems, (Système unitaire) vor dem dualistischen von Berzelius hervorzuheben. Ich will hier nicht die zahlreichen Correctionen hervorheben, die noch neuerdings von Gerhardt, mir und andern Chemikern, unter denen ich Herrn Strecker besonders hervorhebe, vorgenommen worden sind, — Correctionen, die stets die Wahrheit unseres Systems zeigten. Ungeachtet der grossen Anzahl von neu entdeckten Körpern, deren Formeln mit unseren Ideen übereinstimmen, bemerkt man doch hier und da Körper, deren Formeln für unsere Ansichten nicht sprechen. Es ist aber bemerkenswerth, dass diese Körper den Stempel der Unzuverlässigkeit an sich tragen, nicht rein oder nicht krystallisirbar oder Körper sind, deren Bildung und Reactionen sich durchaus nicht erklären lassen. Allerdings sollte ich selbst einige dieser Arbeiten aufnehmen, aber, seit fünf bis sechs Jahren ohne Mittel, Arbeiten im Laboratorium ausführen zu können, beschränke ich mich heute darauf, Correctionen vorzuschlagen und überlasse es den dabei interessirten Chemikern, diese Correctionen durch ihre eigenen Versuche zu bestätigen oder zu verwerfen. In den meisten Fällen stimmen die von mir aufgestellten Formeln besser mit der Erfahrung als die bisherigen überein und erfüllen in allen Fällen folgende Bedingungen:

1. Sie sind weit einfacher als diese letztern.
2. Sie erklären entweder die Bildung oder die Metamorphosen des Körpers.
3. Durch die gewöhnliche Bezeichnungsweise ausgedrückt, enthalten sie für den Kohlenstoff und Sauerstoff gerade Zahlen, für den Wasserstoff, Stickstoff und diejenigen

*) Dies Journ. XLVI, 359.

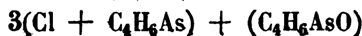
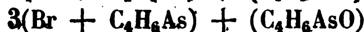
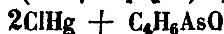
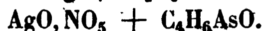
Körper, welche dieselbe ersetzen können, ein Multiplum der Zahl ein.

4) Die Gleichungen, durch welche die Metamorphosen ausgedrückt werden, sind ausserordentlich einfach.

5) Die Sättigungscapacitäten, die aus den Gleichungen der Metamorphosen folgen, sind stets mit dem Gesetz von Gerhardt im Einklang.

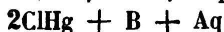
Ich bemerke zuerst einige Worte über das Kakodyl. In keinem Lehrbuch der Chemie findet man die organische Base angegeben, aus welcher die Kakodylsalze entstehen. Diese Base wurde von Bunsen durch Behandeln des chlorwasserstoffsauren Salzes mit einer alkoholischen Kalilösung erhalten; alle Verbindungen derselben lassen sich vollkommen mit denen des Chinins und Anilins vergleichen. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel C_4H_5As ausgedrückt. Sie ist arsenhaltiges Amid des Aldehydes (amide arseniée de l'aldéhyde): $C_4H_4O_2 + AsH_3 = C_4H_5As + H_2O$*).

Man nimmt an, dass das Kakodyl, gleich einem Metalle, Oxychlorür und die nachstehenden basischen Salze bilden könne:


$$3(Cl + C_4H_6As) + (C_4H_6AsO)$$

$$3(Br + C_4H_6As) + (C_4H_6AsO)$$

$$2ClHg + C_4H_6AsO$$

$$AgO,NO_5 + C_4H_6AsO.$$

Die drei ersten enthalten HO mehr, die letzte HO weniger; die Kakodyltheorie ist deshalb auf die letzte nicht anwendbar. Stellt man das Alkaloid durch B dar, so lassen sich diese vier Verbindungen auf folgende Weise ausdrücken:


$$3ClH + 4B + Aq$$

$$3BrH + 4B + Aq$$

$$2ClHg + B + Aq$$

$$AgO,NO_5 + 3B + Aq.$$

Die Verbindung der Kakodylsäure mit Kupferchlorid ($C_{32}H_{24}As_4O_{28}Cl_{14}Cu_9$) ist einfach $C_4H_7AsO_4 + 2ClCu$. Die Verbindungen des Kakoplatyls enthalten, wie andere Salze derselben Art ½ bis 1 Atom Wasser, welches starkem Austrocknen

---

*) Die in der Originalabhandlung stehenden Formeln nach Laurent's und Gerhardt's Bezeichnungsweise (siehe dies. Journ. XLVI, 359) sind in die bei uns gebräuchlichen übertragen worden. D. Uebers.

widersteht; es sind dies Salze der Base C_4H_6As, in welchem H durch Pt ersetzt ist, so ist das Jodkakoplatyl



$$H_7 + C_4H_4As + \tfrac{1}{2}Aq.$$

Kakodylsulfid und Kakodylsäure $C_4H_6As + 3S$ und $+ 3O$ sind zwei hypothetische Körper. Das Kakodylsulfuret und Kakodylbisulfuret sind zwei einfach kakodylsaure Salze der Base C_4H_5As.

Chloralise. Staedeler erhielt diesen Körper durch Behandeln des Chloralhydrates mit Schwefelsäure; es wird ausgedrückt durch:



$$C_{10}H_2Cl_6O_6 \text{ oder } C_{20}H_4Cl_{12}O_{12}.$$

Seine Darstellung und seine Metamorphosen sind nicht zu erklären. Man muss haben:



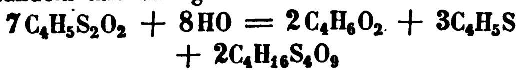
$$2C_4HCl_2O_3, 2HO = \underbrace{C_8HCl_5O_4}_{\text{Chloralise}} + ClH + 4HO.$$

und



$$C_8HCl_5O_4 + 8HO = 3\underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_2HCl_3}_{\text{Chloroform}} + 2ClH.$$

Zweifach Sulfäthylschwefelsäure. Aus dem Mercaptan und der Salpetersäure stellten Löwig und Weidmann das schwefligsaure Sulfäthyl $C_4H_5S + SO_2$ dar. Dieser Körper soll beim Behandeln mit Kali geben:



$$7C_4H_5S_2O_2 + 8HO = 2C_4H_6O_2 + 3C_4H_5S + 2\underbrace{C_4H_{16}S_4O_9}$$

Zweifach Sulfäthylschwefelsäure.

Derartige Gleichungen sind nicht füglich anzunehmen; die neue Säure soll ferner vierbasisch sein, was sehr unwahrscheinlich klingt.

Die schweflige Säure ist zweibasisch; sie kann mit Alkohol und geschwefeltem Alkohol drei verschiedene Verbindungen geben, welche der Gruppe $\ddot{A} + B_2 - 2$ ($\ddot{A}$ stellt eine zweibasische Säure vor) angehören:



$$S_2O_6H_2 + 2C_4H_6O_2 - 2Aq.$$



$$S_2O_6H_2 + 2C_4H_6O_2 - 2Aq.$$



$$S_2O_6H_2 + \begin{cases} C_4H_6O_2 \\ C_4H_6S_2 \end{cases} - 2Aq.$$

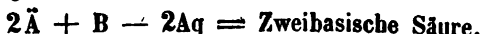
Das letztere Glied stellt das schwefligsaure Schwefeläthyl vor. Diese Verbindung giebt mit Kali höchst wahrscheinlich:



$$2\,C_8H_{10}S_4O_4 + 4HO = C_4H_6O_2 + 2C_4H_6S_2 + C_4H_6O_{10}S_4$$

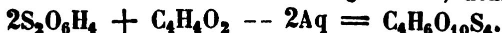
Zweifach Sulfäthylschwefelsäure.

Diese Schwefelsäure verhält sich zur Athionsäure, wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure; sie gehört zu der Classe mit der allgemeinen Formel:



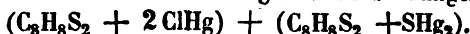
$$2\bar{A} + B - 2Aq = \text{Zweibasische Säure.}$$

Diese Säure ist demnach die äthionige Säure, denn:

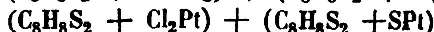


$$2S_2O_6H_4 + C_4H_4O_2 -- 2Aq = C_4H_6O_{10}S_4.$$

Schwefelodmyl. Nach Anderson giebt dieser Körper mit Quecksilber- und Platinchlorid folgende Verbindungen: *)



$$(C_8H_8S_2 + 2\,ClHg) + (C_8H_8S_2 + SHg_2).$$



$$(C_8H_8S_2 + Cl_2Pt) + (C_8H_8S_2 + SPt)$$

Diesen Formeln substituire ich folgende, welche mit den Analysen und den Reactionen besser übereinstimmen;



$$S_8H_9ClHg_2S_2 \text{ und } C_8R_9ClPtS_2$$

Adipinsäure. Bromeis hat die Formel, welche ich dieser Säure gegeben habe, durch folgende ersetzt:



$$C_{14}H_{11}O_9.$$

Eine neue Analyse des Barytsalzes zeigte mir aber, dass meine Formel richtig sei, und die von mir analysirten Salze haben folgende Formeln:



$$C_{12}H_8Ag_2O_8,\ C_{12}H_8Ba_2O_8,\ C_{12}H_8Pb_2O_8$$



$$C_{12}H_8Ca_2O_8 + 2\,Aq.\ C_{12}H_8Sr_2O_8 + Aq.$$

Sulfoazobenzen. Ehedem gab ich diesem Körper die Formel:



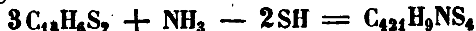
$$6\,(C_{14}H_6 + S_2) + (3\,C_{14}H_{12} + 2N)$$

und entdeckte seine Entstehung durch die Gleichung:



$$A(C_{14}H_6O_2) + 12\,SH + 2\,NH_3 = C_{126}H_{54}S_{12}N_2 + 18\,HO$$

Eine neue Stickstoffbestimmung zeigte mir, dass die erste nicht richtig war. Die Reaction erklärt sich nun auf folgende Weise:



$$3\,C_{14}H_6S_2 + NH_3 - 2\,SH = C_{421}H_9NS_4$$

Gallussäure, Gerbsäure etc. Man giebt diesen Körpern die folgenden Formeln:



Gallussäure $C_7H_3O_5$



Gerbsäure $C_{18}H_8O_{12}$,

*) Dies. Journ. LXII.

Pyrogallussäure $C_6H_3O_3$
Catechusäure $C_{20}H_{10}O_9$
Brenzcatechin $C_6H_3O_2$
Catechugerbsäure $C_7H_4O_2$
Kaffeegerbsäure $C_{14}H_8O_7$.

Geht man von der Formel der Gallussäure aus, so hat man die drei folgenden *homologen* Reihen:

Galluss. $C_{14}H_6O_{10}$ *)	Catechugerbs. $C_{18}H_{10}O_{10}$	Kaffegerbs. $C_{20}H_{12}O_{10}$.
Gerbs. $C_{14}H_6O_{10}$ *)	Catechugerbs. $C_{18}H_{10}O_{10}$	„ „
Pyrogalluss. $C_{12}H_6O_6$	Brenzcatechin $C_{16}H_{10}O_6$	„ „

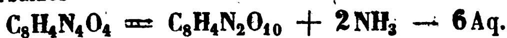
Die Analyse des kaffeegerbsauren Caffeïns und Kalis stimmen genau mit der Formel



$$C_{20}H_{12}K\tfrac{1}{2}Th\tfrac{1}{2}O_{10}$$

überein.

Mykomelinsäure. Diese Säure enthält nach Liebig und Wöhler $C_8H_5N_4O_5$. Ich gebe dieser Säure folgende Formel, welche mit der Analyse und besonders mit dem Atomgewicht des Silbersalzes vollkommen übereinstimmt:

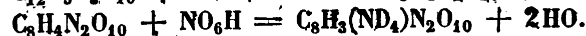


$$\underbrace{C_8H_4N_4O_4}_{\text{Mykomelinsäure}} = \underbrace{C_8H_4N_2O_{10}}_{\text{Alloxantin}} + 2NH_3 - 6Aq.$$

Hydurilsäure und *Nitrohydurilsäure.* Schlieper giebt der ersten die Formel $C_{12}H_5N_3O_{11}$ und dem bei 100° getrockneten Kalisalze $C_{12}H_3N_3O_9 + 2KO + 3Aq.$ Ich gebe dieser Säure die Formel $C_{12}H_5N_3O_{10}$. Durch die Einwirkung der Salpetersäure entwickelt sich Kohlensäure und es entsteht Nitrohydurilsäure, welcher Schlieper die Formel $C_8H_2N_3O_{14}$ giebt. Diese Säure ist offenbar eine Nitrosäure, da ihre Salze detoniren. Ich gebe derselben die Formel $C_8H_3(NO_4)N_2O_{10}$; diese Säure ist demnach Nitroalloxansäure:



$$C_{12}H_5N_3O_{10} + 6O + 2HO = C_8H_4N_2O_{10} + 4CO_2 + NH_3,$$

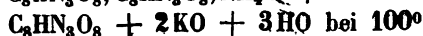


$$C_8H_4N_2O_{10} + NO_6H = C_8H_3(ND_4)N_2O_{10} + 2HO.$$

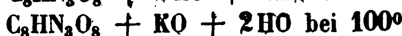
Dilitursäure. Schlieper giebt der wasserfreien Säure und ihren Salzen folgende Formeln:



$$C_8HN_3O_8, C_8HN_3O_8, NH_4O + HO$$



$$C_8HN_3O_8 + 2KO + 3HO \text{ bei } 100^\circ$$



$$C_8HN_3O_8 + KO + 2HO \text{ bei } 100^\circ$$

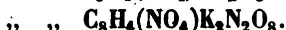
---

*) Vergl. dies. Journ. LI. Bd.

Die Dilitursäure ist offenbar ein Nitrokörper. Für vorstehende Formeln gebe ich folgende:


Dilitursäure $C_8H_5(NO_4)N_2O_8$


Kalisalz $C_8H_4(NO_4)KN_2O_8$


„ „ $C_8H_4(NO_4)K_2N_2O_8$.

Das saure dilitursaure Ammoniak scheint kein Salz, sondern dilitursaures Diimid zu sein $\ddot{A} + B - 2$:


$C_8H_6(NO_4)N_2O_4 + Aq$.

Salicin, *Rhodeoretin*. Gerhardt hat stets die alten Formeln des Salicins, des Saligenins, des Saligetins, des Phloridzins, des Phloretins u. s. w. angegriffen. Es hat sich jetzt gezeigt, dass alle diese Formeln nicht richtig sind: die neu aufgestellten Formeln sind meist die von Gerhardt vorgeschlagenen.

Wenn wir das Saliretin mit A, das Saligenin mit B, das Phloretin mit D bezeichnen, so haben wir folgende Formeln:


Helicin oder Saliretin-Glucosamid $\ddot{A} + C_2 - 2$


Salicin „ Saligenin-Glucosamid $\ddot{A} + C_2 - 2$


Helicoïdin „ Salire-Saligenin-Glucosamid $\ddot{A} + CB - 2$


Phloridzin „ Phloretin-Glucosamid $\ddot{A} + D_2 - 2$


das Pararhodeoretin mit der alten Formel $C_{42}H_{34}O_{18}$

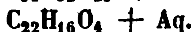

das Rhodeoretin „ „ „ „ $D_{42}H_{35}O_{20}$


und das Rhodeoretinol „ „ „ $C_{30}H_{24}O_8$

erhalten jedenfalls die Formeln:


$C_{64}H_{52}O_{28}$


$C_{64}H_{52}O_{28} + 2Aq$


$C_{22}H_{16}O_4 + Aq$.

Auf diese Weise ist das Rhodeoretinol homolog mit dem Saligenin und das Pararhodeoretin homolog mit dem Salicin, d. h. das Pararhodeoretin ist Rhodeoretinol-Glucosamid $\ddot{A} + R_2 - 2$. Unter dem Einfluss der Chlorwasserstoffsäure wandelt sich dieser Körper in der That in Krümelzucker und Rhodeoretinol um.

Euchronsäure, *Paraminsäure*. Ich habe schon früher angegeben, dass die Formel


$C_{24}H_2NO_8$

welche von Wöhler der Euchronsäure gegeben wurde, in


$C_8H_3NO_6$

umgewandelt werden muss und dass die euchronsauren Salze Gemenge seien. Heinrich Schwartz hat diesen Gegenstand

von Neuem aufgenommen und die Formel von Wöhler adoptirt; er erkannte, dass die euchronsauren Salze Gemenge sind, giebt jedoch dem Barytsalze die Formel:



$$C_{12}N_2O_6 + BaO + HO.$$

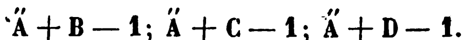
Ich behaupte aber nach wie vor, dass die Euchronsäure eine Amidsäure ist. Indem Schwartz diese Säure bei 200° trocknete, hat sich dieselbe zum Theil zersetzt und in Mellimid verwandelt. Sein Barytsalz scheint zu sein



$$C_8O_6H_2NBa + 2Aq.$$

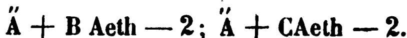
Was seine Paraminsäure ($C_{24}H_5N_3O_4$) betrifft, so glaube ich, dass dieselbe einfach Mellimid + $^1/_4$ Aq., überhaupt ein Imid ist, das wie die meisten Verbindungen dieser Art, sich mit Silber und Ammoniak zu verbinden fähig ist.

Orcin, Lecanorin etc. Gerhardt hat wiederholt erklärt, dass die für das Orcin, Lecanorin, Erythrin, den Erythromannit, die Erythrinsäure, die Orseillesäuren aufgestellten Formeln nicht genau sind. In der letzten Zeit haben Gerhardt und ich die wahre Zusammensetzung des Orcins ermittelt, und einige der von Gerhardt vorgeschlagenen Correctionen sind als richtig anerkannt worden. Um die Natur dieser Verbindungen zu verstehen, ersetze ich zuerst die Formel des Pikro-Erythrins ($C_{24}H_{24}O_{20}$) durch $C_{30}H_{14}O_{10}$ + 3 oder 4 Aq. und erinnere daran, dass es jetzt zwei homologe Orcine, und vielleicht auch noch ein drittes giebt. Wir wollen diese Orcine durch B, C, D ausdrücken und sie mit dem Methol, Aethol u. s. w. vergleichen. In diesem Falle entsprechen die Alpha-Orsellinsäure, Erythrinsäure und Everninsäure dem Carbomethyl und der Carboäthylsäure. Es sind dies die Carborcinsäuren A, B, C...



$$\overset{''}{A} + B - 1;\ \overset{''}{A} + C - 1;\ \overset{''}{A} + D - 1.$$

Das Lecanorin, das Pseuderythrin etc. sind gemischte Diamide; es sind dies die Aetholorcin-Carbamide A, B, C....



$$\overset{''}{A} + B\,Aeth - 2;\ \overset{''}{A} + C\,Aeth - 2.$$

Die Alpha-Orsellinsäure, Gyrophorsäure, Everninsäure etc.

gehören einer neuen einbasischen Gruppe $= 2\overset{''}{A} + B_2 - 3$ oder dem Dicarbodiorcin A, B, C an

$$2\overset{''}{A} + B_2 - 3,\ 2\overset{''}{A} + C_2 - 3,\ 2\overset{''}{A} + BC - 3.$$

Das Pikro-Erythrin ist das Orcin-Carbamid $\overset{''}{A} + B_2 - 2$.

XXVII.
Ueber neue Bildungsweisen der Bernsteinsäure durch Gährung.

Von

Dessaignes.

(*Compt. rend. XXX, 432.*)

Als ich die Umwandelung des rohen äpfelsauren Kalkes durch freiwillige Gährung in bernsteinsauren Kalk mittheilte, hatte ich mir vorgenommen, dieser ersten Beobachtung die Thatsachen zuzufügen, welche aus der Analogie hervorgehen mussten. Diese Untersuchung war schon ziemlich weit gediehen, als Liebig eine diesen Gegenstand betreffende Abhandlung veröffentlichte. Ich würde meine Arbeit aufgegeben haben, wenn ich nicht einige Beobachtungen gemacht hätte, die von Liebig nicht angeführt worden sind.

Als Ferment wende ich rohes Caseïn an, menge damit die in Wasser gelöste oder darin suspendirte, dem Versuche zu unterwerfende Substanz und überlasse das Gemenge bei der gewöhnlichen Temperatur des Sommers drei Wochen oder einen Monat sich selbst. Meine Versuche erstreckten sich auf vollkommen reinen neutralen äpfelsauren Kalk, auf sauren äpfelsauren Kalk, auf äpfelsaures Kali, asparaginsaures Kali und asparaginsauren Kalk, fumar- und maleïnsauren Kalk und auf aconitsauren Kalk, welcher letztere aus *Aconitum Napellus* dargestellt worden war. Alle diese Salze wandeln sich unter dem Einflusse der Gährung des Caseïns leicht in bernsteinsaure um. Asparagin geht unter diesen Bedingungen in asparaginsaures

Ammoniak und dieses wieder in bernsteinsaures über. Unterbricht man die Gährung vor ihrer Beendigung, so findet man in der Flüssigkeit ausser einer grossen Menge Asparaginsäure, Bernsteinsäure.

Der noch nicht isolirte Körper, der sich in den Samen der Familie der Leguminosen vorfindet, und sich bei dem Keimen in Asparagin verwandelt, ist ebenfalls fähig, in Bernsteinsäure überzugehen. Denn wenn man Erbsenmehl mit Wasser mischt und die Flüssigkeit, nachdem man Kreide zugesetzt hat, gähren lässt, so findet man in der filtrirten Flüssigkeit eine beträchtliche Menge bernsteinsauren Kalk. Ich liess Legumin, die Flüssigkeit, aus der dasselbe gefällt worden war, und ferner einen stickstoffhaltigen Körper, der durch Gerbsäure gefällt wird und durch Braconnot nachgewiesen worden ist, für sich gähren, und hoffte auf diese Weise den Körper, welcher in Bernsteinsäure übergeht, zu entdecken. Alle diese Gährungen gaben mir Bernsteinsäure in Menge, allerdings in ungleicher, aber dieser Theil meiner Untersuchungen ist noch nicht beendigt. Dieselbe Säure erzeugte sich durch Gährung einer Emulsion von süssen Mandeln, die von ihrem Oele befreit und mit Kreide gemengt worden war. Es scheint demnach, als ob die Bernsteinsäuregährung in der Natur ebenso häufig vorkommt, als die Gährungen, durch welche Essigsäure, Metacetonsäure, Buttersäure und Valeriansäure erzeugt wird.

Ich füge einige Bemerkungen über die mit der Formel



$$C_4H_2O_4$$

isomeren Säuren hinzu. Wie oben erwähnt, gehen die Fumarsäure, Malein- und Aconitsäure ebenfalls in Bernsteinsäure über. Diese Aehnlichkeit der Umwandelung ist bemerkenswerth, da eines Theils citronensaurer Kalk und citronensaures Natron bei der Gährung mit Casein keine Bernsteinsäure erzeugen, anderen Theils die beiden von der Aepfelsäure abgeleiteten Säuren sich von der Aconitsäure sehr deutlich durch eine andere Metamorphose unterscheiden. Ich fand in der That, dass doppelt fumarsaures und doppelt äpfelsaures Ammoniak, bei der trocknen Destillation eine Substanz erzeugen, die mit der aus dem zweifach äpfelsauren Ammoniak erzeugten die meisten Reactionen gemein hat, mit der letzteren aber keineswegs identisch ist. Diese Substanz verwandelt sich durch die fortgesetzte Einwir-

kung der Chlorwasserstoffsäure in Asparaginsäure, welche durchaus dieselbe ist, die man aus der Aepfelsäure erhält. Zweifach aconitsaures und zweifach equisetsaures Ammoniak gaben durch ähnliche Behandlung keine Asparaginsäure. Neutrales maleïnsaures Ammoniak wird durch Eisenchlorid nicht gefällt, während neutrales aconit- und equisetsaures Ammoniak dadurch gefällt werden. Bei der vergleichenden Untersuchung dieser drei Säuren überzeugte ich mich leicht von der völligen Identität der Aconitsäure und der Equisetsäure, und der Nichtidentität der letzteren Säure mit der Maleïnsäure. Die Details aber, die ich in Bezug auf diesen Gegenstand geben könnte, werden durch die neue Abhandlung von Baup unnütz.

Ich gebe schliesslich ein Mittel an, durch welches man aus dem Asparagin Asparaginsäure erhalten kann, die in derselben Form, wie die aus zweifach äpfelsaurem Ammoniak dargestellte krystallisirt. Man erhitzt aus Asparagin dargestelltes asparaginsaures Ammoniak bei 200°, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen ist; die zurückbleibende, braune, wenig lösliche Substanz liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure Asparaginsäure, in kurzen, harten Prismen krystallisirend, wie die aus der Aepfel-, Maleïn- und Fumarsäure erhaltene.

XXVIII.

Ueber die Einwirkung des Chlors und des Broms auf das Propylen, Aethylen und auf die mit diesen homologen Körper.

Von

August Cahours.

(Compt. rend. XXXI. p. 291.)

Regnault zeigte in seiner schönen Untersuchung über die Aetherarten, dass das ölbildende Gas durch die Einwirkung des Chlors zwei Reihen von Verbindungen bildet, von denen die eine der Gruppe C_4H_4, die andere der Gruppe C_4H_6 angehört; die letztern Glieder derselben sind für die erste Reihe C_4Cl_4, für die andere C_4Cl_6.

Durch die Einwirkung der Rothglühhitze, welche der der Dunkelrothglühhitze nahe liegt, auf die Säure der Reihe $C^m H^m + 4O$ und die denselben entsprechenden Alkohole, entsteht, wie ich neuerdings gezeigt habe, ein mit dem ölbildenden Gas isomeres Gas, das *Propylen* C_6H_6, welches, wenn man die Bedingungen der Temperatur beobachtet, in beträchtlichen Mengen erhalten werden kann. In der Erwartung, zwei Reihen zu erhalten, welche mit den ebenerwähnten parallel sind, glaubte ich die Einwirkung des Chlors auf dieses Gas untersuchen zu müssen.

Wenn man in einen grossen Ballon mit drei Oeffnungen, von denen die eine in eine als Recipient dienende Flasche geht, eines Theils einen Strom Chlorgas, andern Theils Gase einströmen lässt, die von der Zersetzung der Pelargonsäure, der Aethalsäure oder jeder andern Säure dieser Gruppe einströmen lässt, so findet selbst bei dem schwächsten diffusen Lichte eine Reaction statt, die sich durch Auftreten weisser Dämpfe äussert. Ist der Strom der Gase gut regulirt, so bemerkt man nie die gelbgrüne Farbe des Chlorgases, wohl aber sieht man an den Wänden des Ballons eine klare Flüssigkeit herabrieseln, die sich in dem Recipienten ansammelt. Diese Flüssigkeit ist complicirt und enthält als hauptsächlichstes Product eine Flüssigkeit, die gegen 104—105° siedet, einen ätherartigen, dem der holländischen Flüssigkeit ähnlichen Geruch besitzt, und deren Zusammensetzung durch die Formel



$$C_6H_6Cl_2$$

ausgedrückt werden kann. Diese Verbindung wurde von Reynolds entdeckt, als er Chlor auf die bei der Zersetzung des Amylalkohols in der Glühhitze entstehenden Gase einwirken liess. Durch die Einwirkung des Chlors auf diese Substanz musste man nothwendigerweise eine Reihe erhalten, welche der der Derivate aus der holländischen Flüssigkeit homolog ist. In Folge dessen setzte ich das erwähnte Product der allmählichen Einwirkung des Chlors aus, und befolgte dabei die in Regnaults Arbeit angegebenen Vorsichtsmaassregeln. Nicht ohne Schwierigkeit ist es mir gelungen, bei Anwendung ziemlich bedeutender Mengen von Substanz folgende Reihe darzustellen:

$C_6H_6Cl_2$ Siedepunkt bei 104°, Dichte $= 1,151 = 4$ Vol. Dampf
$C_6H_5Cl_3$ „ „ 107°, „ $= 1,347$ „ „
$C_6H_4Cl_4$ „ zwischen 195 u. 200°, Dichte $= 1,548$ „ „
$C_6H_3Cl_5$ „ „ 220 u. 225°, „ „ „ „
$C_6H_2Cl_6$ „ „ 240 u. 245°, „ $= 1,626$ „ „
$C_6H\ Cl_7$ „ bei 260°, „ $= 1,731$ „ „

Endlich als letztes Product erhält man Chlorkohlenstoff: C_6Cl_8; Siedepunkt bei 280°; Dichte $= 1,860 = 4$ Vol. Dampf.

Diese Verbindung ist, wie man sieht, mit den höchst gechlorten Aceten (Faraday's Kohlerstoffsesquichlorür) C_4Cl_6 homolog.

Werden die vorstehenden Verbindungen mit einer weingeistigen Kalilösung destillirt, so erhält man eine Reihe, welche mit der aus der holländischen Flüssigkeit und ihren Substitutionsproducten derivirenden homolog ist. Die neue Reihe lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

$C_6H_5Cl = 4$ Vol. Dampf
$C_6H_4Cl_2 =$ „ „
$C_6H_3Cl_3 =$ „ „

$C_6H_2Cl_4 =$ „ „
$C_6H\ Cl_5 =$ „ „
$C_6\ \ Cl_6 =$ „ „

Reynold's hat ebenso constatirt, dass das Brom mit dem Propylen in Verbindung

$C_6H_6Br_2$

erzeugt; durch die Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung und des Broms blieb noch eine der vorstehenden entsprechende Reihe darzustellen. Schon habe ich einige vollkommen bestimmte Glieder dieser Reihe dargestellt und mit der grössten Sorgfalt untersucht. Diese Glieder lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken:

$C_6H_6Br_2$; Dichte $= 1,974$; Siedepunkt 45° $= 4$ Vol. Dampf.
$C_6H_5Br_3$; „ $= 2,336$; „ 192° — „ „
$C_6H_4Br_4$; „ $= 2,469$; „ 226° $=$ „ „
$C_6H_3Br_5$; „ $= 2,901$; „ 255° $=$ „ „

C_6H_5Br; Dichte $= 1,472$; Siedepunkt bei 62°
$C_6H_4Br_2$; „ $= 1,950$; „ „ 120°
C_6H_3Br;

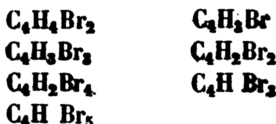
Die leichte Darstellung dieser Verbindungen veranlasste mich, die

Einwirkung des Broms und einer weingeistigen Kalilösung auf die gebromte holländische Flüssigkeit zu versuchen, um die beiden Verbindungen des Broms mit dem Kohlenstoffe

$$\begin{matrix} C_4Br_4 \\ \text{und } C_4Br_6 \end{matrix} \text{ entsprechend den Chlorverbindungen } \begin{matrix} C_4Cl_4 \\ C_4Cl_6 \end{matrix}$$

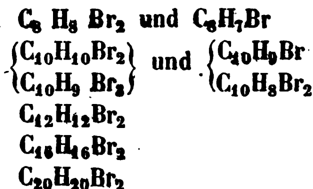
darzustellen.

Obgleich ich 225 Gram. gebromter holländischer Flüssigkeit anwendete, konnte ich diese beiden Verbindungen nicht erzeugen; die Derivate der Producte $C_4H_4Br_2$ waren um so stärker durch die weingeistige Kalilösung verändert, je mehr sie Brom enthielten. Ausser Bromkalium und dem gebromten Product der untenstehenden Reihe, erzeugen sich Kalisalze mit bromhaltigen Säuren, auf welche ich später zurückkommen werde. Trotzdem erhielt ich die beiden Reihen:



$$\begin{matrix} C_4H_4Br_2 & C_4H_3Br \\ C_4H_3Br_3 & C_4H_2Br_2 \\ C_4H_2Br_4 & C_4H\ Br_3 \\ C_4H\ Br_5 & \end{matrix}$$

Ich liess ferner Brom auf einige mit dem ölbildenden Gase und dem Propylen polymere Gase, wie auf das Butylen (Valylen von Kolbe), Amylen, Oleen und Paramylen einwirken und erhielt:



$$\begin{matrix} C_8\ H_8\ Br_2 \text{ und } C_8H_7Br \\ \begin{Bmatrix} C_{10}H_{10}Br_2 \\ C_{10}H_9\ Br_3 \end{Bmatrix} \text{ und } \begin{Bmatrix} C_{10}H_9Br \\ C_{10}H_8Br_2 \end{Bmatrix} \\ C_{12}H_{12}Br_2 \\ C_{16}H_{16}Br_2 \\ C_{20}H_{20}Br_2 \end{matrix}$$

Betrachtet man vorstehende Resultate, so findet man, dass die Glieder der ersten Reihe Kohlenwasserstoffen entsprechen, welche durch die allgemeine Formel



$$CmHm+2$$

ausgedrückt werden können, welche man als die Gruppe betrachten kann, von welcher die einfachen Aether oder die mit diesen isomeren Körper abzuleiten sind. Die Glieder der zweiten Reihe dagegen sind mit dem ölbildenden Gase homolog und lassen sich durch die allgemeine Formel



$$CmHm$$

ausdrücken.

Melsens zeigte in seiner Arbeit über die Substitutionen des Chlors durch Wasserstoff, dass der Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 durch auf einander folgendes Uebergehen in die Zwischenglieder C_2HCl_3, $C_2H_2Cl_3$, C_2H_3Cl in Sumpfgas C_2H_4 übergeführt werden könne.

Regnault zeigte ferner, dass die holländische Flüssigkeit und der mit derselben isomere einfach gechlorte chlorwasserstoffsaure Aether durch die Einwirkung des Chlors eine Reihe von isomeren Producten geben, deren Endglieder identisch sind. Es wäre von Interesse, die Methode der umgekehrten Substitution auf diese Verbindungen anzuwenden, durch dieselbe müsste man vermittelst des Zwischengliedes C_4H_5Cl das Glied C_4H_6 erhalten. Das Zwischenglied hat die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Aethers, ist aber mit demselben nur isomer, nicht identisch, wenn man das Factum berücksichtigt, dass die verschiedenen Producte dieser beiden Reihen nur mit einander isomer sind, und nur in Bezug auf das Endproduct identisch werden.

Jedenfalls ist es von Interesse zu erfahren, ob man aus der gechlorten und gebromten holländischen Flüssigkeit die Producte C_4H_5Cl und C_4H_5Br erhalten kann, und wenn dies der Fall ist, ob man aus denselben eine Reihe von Verbindungen darstellen kann, welche mit den verschiedenen einfachen Aethern isomer sind. Erinnert man sich, dass Hofmann durch Einwirkung von Kalihydrat auf bromwasserstoffsauren Aether Alkohol regenerirte, so lässt sich erwarten, dass man einen Körper, der mit dem Alkohol isomer ist, und die entsprechenden Verbindungen darstellen kann.

XXIX.
Ueber die Säure des Equisetum fluviatile und über einige aconitsaure Salze.

Von

Baup.

(*Compt. rend. XXXI, 387.*)

Es walten einige Zweifel über die Identität der natürlich vorkommenden Säuren, der Aconitsäure und der Equisetsäure, mit den Brenzsäuren, der Citridin- und Maleïnsäure ob. Baup suchte diese Frage zu erledigen, stellte die Säure des Schachtelhalmes (*Equisetum fluviatile*) und des Eisenhutes (*Aconitum Napellus*) dar, und verglich dieselben mit der Brenzcitronensäure (der Citridinsäure) und mit der Maleïnsäure.

Durch vergleichende Prüfung ihrer Eigenschaften und mehrerer ihrer Verbindungen, erlangte Baup die Gewissheit, dass die Aconitsäure, Equisetsäure und Citridinsäure identisch sind, und dass man alle diese Säuren ausschliesslich mit dem Namen *Aconitsäure* bezeichnen sollte. Die *Maleïnsäure* hingegen, obgleich isomer mit der Aconitsäure, ist mit derselben nicht identisch und ihr Name muss beibehalten werden.

Bei dem Studium mehrerer aconitsauren Salze machte Baup eine Beobachtung, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient, da dieselbe das erste Beispiel von einer Verbindung von 3 At. einer organischen Säure mit 1 At. Base ist. Das triaconitsaure Kali und Ammoniak findet selbst in der unorganischen Chemie eine sehr kleine Anzahl von analogen Verbindungen, eine solche ist z. B. das dreifach jodsaure Kali von Serullas.

Bei seiner Untersuchung des Schachtelhalms entdeckte Baup eine eigenthümliche krystallisirbare gelbe Substanz, welche mit Alaun gebeizter Baumwolle eine gelbe Färbung ertheilt, welche der mittelst Wau erhaltenen an Schönheit nicht nachsteht. Er giebt dieser Substanz den Namen *Flavequisitin*.

XXX.

Ueber die Bildung der Nitrohippursäure in dem thierischen Organismus.

Von

Cäsar Bertagnini.

(*Compt. rend. XXXI, 490.*)

Bei der Untersuchung der Veränderungen, die gewisse organische Substanzen bei ihrem Durchgange durch den thierischen Körper erleiden, machte der Verfasser eine neue Beobachtung. Von der bekannten Thatsache der Umwandelung der Benzoësäure in Hippursäure ausgehend, fand der Verfasser, dass die Nitrobenzoësäure, wenn sie eingenommen wird, eine Säure erzeugt, die sich im Harne wiederfindet. Diese Säure lässt sich aus dem Harne gewinnen; sie hat die Zusammensetzung



$$C_{18}H_8N_2O_{10}$$

und lässt sich als Nitrohippursäure betrachten. In der That hat Bertagnini aus der Hippursäure eine Nitrosäure dargestellt, welche in ihren Eigenschaften mit derjenigen übereinstimmt, die aus dem Harne dargestellt worden ist. Diese Darstellung geschah durch Behandeln der Hippursäure mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die Nitrohippursäure, sowohl die künstliche, als auch die aus dem Harne erhaltene, zersetzt sich beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure in Nitrobenzoësäure und Glycocoll.

Es ist interessant zu beobachten, dass sowohl die Benzoësäure als auch die Nitrobenzoesäure bei ihrem Durchgang durch den Körper die Elemente des Glycocolls aufnehmen, und sich in Hippursäure, oder in Nitrohippursäure umwandeln.

XXXI.
Ueber die Darstellung des Atropins mit Hülfe von Chloroform.

Von

Rabourdin.

(*Compt. rend. XXXI, 550.*)

Rabourdin schlägt folgende Methode zur Darstellung des Atropins vor. Man erhitzt den ausgepressten Saft von frischer Belladonna bis auf 80—90°, um das Albumin zu coaguliren und filtrirt ab. Nach dem Erkalten setzt man 4 Grm. Aetzkali und 30 Grm. Chloroform auf jedes Liter des Saftes zu, schüttelt das Gemenge um und lässt absetzen. Nach Verlauf von einer halben Stunde hat sich das atropinhaltige Chloroform in Gestalt eines grünlichen Oeles abgesetzt, das mit Wasser ausgewaschen und aus einer kleinen Retorte destillirt wird, bis alles Chloroform in die Vorlage übergegangen ist. Der Rückstand in der Retorte wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die Lösung mit kohlensaurem Kali gefällt, und der entstandene Niederschlag in Alkohol gelöst. Durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Atropin in Nadeln ab. In Ermangelung von frischem Kraut soll man nach Rabourdin das officinelle Belladonnaextract benutzen. 30 Grm. Extract gaben 16 Centigrm. Atropin.

Literatur.

Repertorium und Examinatorium der Chemie von A. Michaelis. Erstes Bändchen. Unorganische Chemie. Tübingen 1850. Laupp'sche Buchhandlung.

Zur Farben-Chemie. Musterbilder für Freunde des Schönen und zum Gebrauch für Zeichner, Maler, Verzierer und Zeugdrucker. Dargestellt durch chemische Wechselwirkung von Dr. Runge Prof. a. d. Hochschule zu Breslau. Berlin 1850. Verlag von Mittler und Sohn. 4.

XXXII.
Zur Analyse des Galmei.

Von

Dr. **Emil Schmidt.**

Mit dem Namen Galmei werden bekanntlich diejenigen Zinkerze belegt, in welchen das Zinkoxyd an Kohlensäure oder Kieselsäure gebunden ist; grossentheils ist der Galmei ein Gemisch von kohlensaurem mit kieselsaurem Zinkoxyd, mit mehr oder weniger fremden Bestandtheilen gemengt. Für die Fabrikation des Zinkes ist es von Interesse, zu wissen, ob und wieviel der Galmei kohlensaures und kieselsaures Zinkoxyd enthält; bisher wendete man zur Trennung derselben Essigsäure an, welche das kohlensaure Zinkoxyd lösen, das kieselsaure Zinkoxyd aber unzersetzt zurücklassen soll. Um die Genauigkeit dieser Methode zu prüfen, stellte ich einige Versuche mit krystallisirtem kohlensaurem Zinkoxyd und mit krystallisirtem kieselsaurem Zinkoxyd (Kieselgalmei) an; ich verdanke diese Erze der Güte des Herrn Brixhe, gegenwärtig Director des Zinkwerkes zu Corphalie bei Huy (Provinz Lüttich). — Zunächst unternahm ich nach bekannter Methode die Analyse dieser Erze und fand:

im krystallisirten kohlensauren Zinkoxyd von Moresnet:

63,06	Zinkoxyd
33,78	Kohlensäure
1,58	Kieselsäure
0,34	Eisenoxyd
1,28	Wasser
100,04.	

Die Kohlensäure wurde in einem Kohlensäureapparat (nach Art des von Fresenius und Will) bestimmt, das Wasser durch Subtraction der, auf diese Art gefundenen Menge Kohlensäure vom Glühverlust.

Der Kieselgalmei von Moresnet zeigte folgende Zusammensetzung:

66,48	Zinkoxyd
24,44	Kieselsäure
7,02	Wasser
1,02	Kohlensäure
0,72	Eisenoxyd
99,68.	

Kohlensäure und Wasser wurden, wie schon oben angeführt, bestimmt.

Den feingepulverten Kieselgalmei behandelte ich nun direct sowohl mit verdünnter, als auch concentrirter Essigsäure, und fand, dass bald mehr, bald weniger Zinkoxyd gelöst wurde; weil nun im Kieselgalmei das kieselsaure Zinkoxyd mit Hydratwasser verbunden ist, so war es möglich, das geglühter Kieselgalmei kein Zinkoxyd an die Essigsäure mehr abgab; zu dem Ende nahm ich 1,497 Kieselgalmei, glühte diesen, wobei sich ein Glühverlust von 0,119 = 7,95 p. C. ergab; der geglühte Rückstand von 1,378 wurde nun zwei Stunden mit verdünnter Essigsäure bei circa 40° Cels. behandelt, worauf ein Rückstand von 1,195 blieb; es hatten sich also 0,183 ZnO = 12,16% gelöst. Der Rückstand von Neuem 24 Stunden mit verdünnter Essigsäure im Sandbade stehen gelassen, wog nur noch 0,694; es hatten sich also 0,501 Zinkoxyd = 33,5% $\dot{Z}n$ gelöst. Ferner behandelte ich 1,633 geglühten Kieselgalmei während 24 Stunden mit concentrirter Essigsäure; hierbei blieb ein Rückstand von 0,315 = 16,8 p. C.; es folgt aus diesem Versuche also, dass nicht nur das Zinkoxyd, sondern selbst ein Theil der Kieselsäure von der concentrirten Essigsäure gelöst worden war. Da also sogar der geglühte Kieselgalmei mehr oder weniger von sowohl verdünnter, als auch concentrirter Essigsäure zersetzt wird, so ist es nicht möglich, durch dieses Reagens die Menge des kohlensauren und kieselsauren Zinkoxyds in einem Galmei zu bestimmen.

Ich versuchte nun die Auflöslichkeit des Zinkoxydes in kaustischem und kohlensaurem Ammoniak zur Analyse anzuwenden. Wird geglühtes Zinkoxyd mit kaustischem Ammoniak behandelt, so löst sich verhältnissmässig wenig davon auf; dasselbe findet statt bei der Behandlung mit dem im Handel vorkommenden anderthalb-kohlensauren Ammoniak; setzt man aber zur Lösung

des Letztern in geringem Ueberschuss kaustisches Ammoniak, so wird das Zinkoxyd sehr schnell und in grosser Menge aufgelöst. Eine solche Lösung (von neutralem oder basisch kohlensaurem Ammoniak?) wendete ich nun an, um die oben angeführten Analysen der beiden Sorten von Galmei zu wiederholen. — Ich bemerke hier, dass man nur geglühten Galmei mit dieser ammoniakalischen Lösung behandeln darf, da sich sonst leicht Eisenoxydhydrat oder Manganoxydul lösen könnten.

Versuch mit dem krystallisirten kohlensauren Zinkoxyd.

5 Grm. Galmei gaben nach dem Glühen einen Rückstand von 3,247, daher Kohlensäure und Wasser = 35,06 p. C.

3,247 Grm. geglühter Galmei ½ Stunde bei 40° mit einer Lösung von 10 Grm. anderthalb-kohlensaurem Ammoniak + kaustischem Ammoniak behandelt, gaben 0,139 Rückstand, der bei weiterer Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

0,079	Eisenoxyd
0,017	Kieselsäure und
0,045	Zinkoxyd
0,141	

Hiernach ist die Zusammensetzung des Galmei:

35,06	Kohlensäure und Wasser
62,16	Zinkoxyd an Kohlensäure gebunden
0,34	Kieselsäure
0,90	Zinkoxyd
1,58	Eisenoxyd
100,04.	

oder

95,94	kohlensaures Zinkoxyd
1,14	kieselsaures Zinkoxyd
1,58	Eisenoxyd
1,28	Hydratwasser des kieselsauren Žn und des Eisenoxydes
100,04.	

Versuch mit krystallisirtem Kieselgalmei.

2,500 Grm. Kieselgalmei verloren beim Glühen 0,201 = 8,04 p. C. $\dot{H} + \ddot{C}$, der Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak + Ammoniak behandelt, gab an dasselbe 0,079 ZnO ab = 3,16 p. C. Zinkoxyd, der Rückstand weiter analysirt gab:

		Sauerstoff.
64,40	Zinkoxyd	21,80
24,44	Kieselsäure	12,69
0,72	Eisenoxyd	
3,16	Zinkoxyd (in Ammoniak gelöst)	
7,02	Wasser	6,24
1,02	Kohlensäure	
100,76.		

welche Zahlen hinreichend mit der Formel $SiO_2ZnO + HO$ stimmen.

Aus dem 2ten Versuche ersieht man übrigens, dass das kieselsaure Zinkoxyd nicht von der ammoniakalischen Lösung des anderthalbkohlensauren Ammoniaks zersetzt wird, also mit Erfolg zur Trennung des kohlensauren vom kieselsauren Zinkoxyd benutzt werden kann.

Dieses Reagens bietet noch den Vortheil, dass es kohlensaure Erden nicht löst, wie dies bei der Essigsäure der Fall ist, wodurch dann noch eine Trennung derselben vom Zinkoxyd nöthig wird.

Ich lasse hier noch einige auf diese Weise ausgeführte Analysen von Galmei folgen:

Gerösteter Galmei von Moresnet.

		Sauerstoff.
16,4	Zinkoxyd (durch Ammoniak gelöst)	
56,4	Zinkoxyd („ „ nicht gelöst	11,21
21,2	Kieselsäure	11,01
5,8	Eisenoxyd	
99,8.		

Gerösteter Galmei von Walkenraet.

27,10	Zinkoxyd im Ammoniaksalz gelöst
13,16	Zinkoxyd „ „ nicht gelöst
6,48	Kieselsäure
53,40	Eisenoxyd
100,14.	

In diesem Galmei ist wahrscheinlich ein Theil der Kieselsäure frei vorhanden, oder war im ungerösteten Erz an Eisenoxydul gebunden.

Gerösteter Galmei von Walkenraet.

		Sauerstoff.
50,00	Zinkoxyd (im Ammoniaksalz löslich)	
7,02	Zinkoxyd („ „ unlöslich)	1,40
32,94	Eisenoxyd	
6,48	Manganoxydoxydul	
2,64	Kieselsäure	1,37
99,08		
0,92	Bleioxyd und Verlust	
100,00.		

Bei diesen Analysen wurde die Menge des im Ammoniaksalz gelösten Zinkoxydes durch die Gewichtsabnahme des behandelten Erzes gefunden; wahrscheinlich würde man aber mit gutem Erfolg eine titrirte Lösung von Schwefelnatrium anwenden können, um das gelöste Zinkoxyd als Schwefelzink direct zu bestimmen.

Auch für die Analysen der gerösteten Zinkblende lässt sich die Auflösung von anderthalb kohlensaurem Ammoniak mit kaustischem Ammoniak vortheilhaft anwenden; hierbei würde man zunächst mit Wasser das schwefelsaure Zinkoxyd auflösen, dann mit der ammoniakalischen Lösung das gebildete Zinkoxyd, während die ungeröstet gebliebene Blende im Rückstand bleibt. Das schwefelsaure Zinkoxyd könnte man durch eine titrirte Lösung von Schwefelnatrium bestimmen.

XXXIII.

Untersuchungen über das Chrom.

Von

J. Lefort.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XVIII, 27.*)

Nachstehende Abhandlung enthält Versuche

1) über das Aequivalent des Chroms;
2) über die Bedingungen, unter welchen die Chromoxydsalze aus einer Modification in die andere übergehen können;
3) über die Zusammensetzung der Hydrate des Chromoxydes.

Es ist bekannt, dass die Meinungen der Chemiker hinsichtlich des Aequivalents des Chroms getheilt sind.

Berzelius, welcher zuerst das Aequivalent des Chroms zu bestimmen suchte, erhielt durch die Analyse des chromsauren Bleioxydes die Zahl 351,81. Péligot fand bei seiner Arbeit über das Chromoxyd Zahlen, die zwischen 325 und 330 liegen. Er bemerkt aber zugleich, dass neue Versuche zur Entscheidung der Frage angestellt werden müssen. Mittlerweile wurde Berlin auf Veranlassung von Berzelius bestimmt, einige Versuche über diesen Gegenstand anzustellen. Dieser Chemiker erhielt durch Umwandlung des chromsauren Silberoxyds in Chlorsilber die Zahl 329,34, und durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd die Zahl 328,38. Moberg endlich fand durch Glühen des schwefelsauren Chromoxydes und des Chromalauns, dass diese Zahl auf 334,76 erhöht werden müsse.

Ich will die Salze, die von meinen Vorgängern zur Bestimmung des Atomgewichts des Chroms angewendet worden sind, keiner Kritik unterwerfen, ich muss jedoch anführen, dass keine Verbindung mir sicherere Resultate zu geben schien, als chromsaurer Baryt. Denn dieses Salz lässt sich stets vollkommen neutral darstellen und erträgt eine sehr hohe Temperatur, ohne sich selbst nur theilweise zu zersetzen.

Ich fing damit an, durch Glühen von Chromoxyd und vollkommen reinem salpetersauren Kali in einem Platintiegel mir neutrales chromsaures Kali zu verschaffen. Dieses Product wurde gelöst, filtrirt und darauf mit salpetersaurem Baryt behandelt, wodurch ich chromsauren Baryt erhielt. Ich wusch diese Verbindung mit heissem Wasser aus, und erhitzte sie sodann mehrere Stunden lang in einem Sandbade bei 250°. Der so erhaltene chromsaure Baryt wurde wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen und darauf mit warmer Salpetersäure behandelt, in welcher sich derselbe ohne Rückstand löst. Durch bis zu einem geringen Ueberschusse zugesetzte Schwefelsäure entsteht schwefelsaurer Baryt, der nur einige Male mit siedendem Wasser ausgewaschen zu werden braucht, um völlig weiss zu erscheinen.

Folgende Analysen sindt mit Producten von sechs verschiedenen Darstellungsarten angestellt worden; ihre Uebereinstimmung zeigte zur Genüge, dass ich mich bei der Wahl dieses Salzes nicht getäuscht hatte.

	Chromsaurer Baryt.	Schwefelsaurer Baryt.	Baryt.	In 100 Theilen.
1.	1,2615	1,1555	0,7583	60,11
2.	1,5895	1,458	0,9568	60,13
3.	2,3255	2,134	1,4005	60,22
4.	3,039	2,7855	1,828	60,15
5.	2,348	2,159	1,4169	60,34
6.	1,423	1,306	0,8577	60,22
7.	1,1975	1,1005	0,7221	60,30
8.	3,458	3,169	2,0797	60,14
9.	2,013	1,843	1,2095	60,08
10.	3,557	3,271	2,1466	60,35
11.	1,647	1,506	0,9883	60,01
12.	1,824	1,6725	1,0976	60,17
13.	1,695	1,556	1,0211	60,24
14.	2,596	2,387	1,5667	60,34

Das Mittel dieser Analyse ist 60,19.

Berechnet man aus diesen Zahlen das Aepuivalent, so gelangt man zur Zahl 333,50.

Mit Zugrundelegung dieser Zahl sind die folgenden Analysen berechnet worden.

Chromoxydhydrat.

Zahlreiche Schwierigkeiten, die sich mir bei der Untersuchung der Hydrate des Chromoxydes in den Weg stellten, veranlassen mich zu der Annahme, dass die meisten der Angaben der Chemiker über diesen Punkt ungenau sind, weil bisher die verschiedenen Modificationen, in welchen diese Oxyde unter dem Einfluss gewisser Agentien auftreten können, zu wenig berücksichtigt wurden.

Es ist bekannt, dass die Chromoxydsalze unter drei verschiedenen Modificationen vorkommen können, sie können nämlich grün, blau, violett oder roth sein.

Diese isomerischen Zustände sind von Seiten einiger Chemiker Gegenstand einiger sehr interessanter Untersuchungen geworden, deren Resultate aber von einander abweichen.

Einige dieser Chemiker haben die Ansicht ausgesprochen, dass die Farbenveränderung von einem Wasserverlust herrühre, den diese Salze unter dem Einflusse der Wärme erleiden. Andere, an deren Spitze Berzelius steht, glauben, dass das Chromoxyd eine Andersgruppirung der Molecule erleidet.

Ich bin der Ansicht, dass es nicht uninteressant sein würde, zur Lösung dieser Frage genau die Umstände zu untersuchen, unter denen die Chromoxydsalze aus einer Modification in die andere überzugehen vermögen, und ferner die Oxydhydrate zu isoliren, welche in diesen verschiedenen Verbindungen enthalten sind, damit vermittelst der Säuren Salze hervorgebracht werden können, welche den isomern Zuständen der Oxyde entsprechen.

Wenn man die Wirkung der Alkalien auf die Chromoxydsalze genau prüft, so findet man bedeutende Abweichungen, je nachdem man mit Kali oder mit Ammoniak operirt.

Jedesmal wenn ein blaues, grünes, violettes oder rothes Chromoxydsalz mit einer Lösung von Kali oder Natron behandelt wird, so findet stets eine Lösung statt, wenn das Alkali im Ueberschuss vorhanden ist; bei den grünen und blauvioletten Salzen ist die Lösung grün oder blauviolett, grün ebenfalls, wenn die rothe Modification der Salze angewendet worden ist. Die sich selbst überlassenen oder erwärmten Lösungen scheiden

zwei der grünen Modification angehörende Hydrate aus, die aber verschiedene Zusammensetzung zeigen.

A. Das erste dieser Hydrate wird nur erhalten, wenn man eine Lösung von chromigsaurem Kali sich selbst überlässt. Da die Affinität zwischen Base und Säure nur sehr schwach ist, so scheidet sich das Chromoxyd gallertartig und von schöngrüner Farbe aus. Beim Austrocknen verwandelt es sich in sehr harte und schwarze Stücke. Um alles Zwischenwasser zu entfernen, ist es rathsam, das Oxyd sehr fein zu reiben und es über Schwefelsäure zu lassen, bis die Wage keinen Gewichtsverlust mehr anzeigt. Es erscheint dann in Gestalt eines dunkelgrünen Pulvers.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

	Gewicht des Hydrates.	Entwichenes Wasser.	In 100 Theilen.
I.	0,566	0,2335	41,22
II.	2,765	1,155	41,76

	Theorie.	In 100 Theilen.
2 Aeq. Chrom	667,00	58,91
3 Aeq. Sauerstoff	300,00	
6 Aeq. Wasser	675,00	41,09
	1642,00	100,00

Durch die Einwirkung der Wärme verliert dieses Hydrat ungefähr bei 75° Wasser.

B. Das zweite der erwähnten Hydrate wird dargestellt, indem man ein grünes, violettes oder rothes Chromoxydsalz in siedende Aetzkalilösung giesst oder eine Lösung von chromigsaurem Kali erhitzt. Das ausgeschiedene Oxyd besitzt alle physikalischen Eigenschaften des vorstehenden, enthält jedoch ein Aequivalent Wasser weniger, und giebt erst gegen 80° Wasser von sich.

Die von mir bei der Analyse erhaltenen Zahlen sind folgende.

	Gewicht des Hydrates.	Entwichenes Wasser.	In 100 Theilen.
I.	0,838	0,3085	36,81
II.	1,0275	0,3745	36,45

	Theorie.	In 100 Theilen.
2 Aeq. Chrom	667,00	63,23
3 Aeq. Sauerstoff	300,00	
5 Aeq. Wasser	562,00	36,77
	1529,50	100,00

Diese beiden Hydrate sind sicherlich dieselben, die schon von Frémy analysirt worden sind, in welchen dieser Chemiker 9 und 8 Aequiv. Wasser fand.

Ich glaube aber nicht, dass diese vermittelst eines Stromes trockener Luft getrockneten Oxyde von allem Zwischen-Wasser befreit werden.

Ich trocknete alle in dieser Abhandlung erwähnten Hydrate in einem Strome getrockneter Luft, bis durch die Wage keine Gewichtsabnahme mehr gezeigt wurde und fand genau dieselben Resultate, welche ich mit denjenigen Hydraten erhalten habe, die ich in einer abgesperrten Atmosphäre über Aetzkalk und concentrirter Schwefelsäure erhalten hatte.

C. Die Darstellung des Hydrates der violetten Modification zeigt bei der Darstellung einige Schwierigkeiten; um es vollkommen rein darzustellen, muss es in die rothe Modification übergeführt werden.

Wir beschäftigen uns nun mit diesem Hydrat.

Giesst man eine Lösung eines Chromoxydsalzes in Aetzammoniak, so bemerkt man, dass das niederfallende Hydrat, nach Verlauf einiger Zeit, eine rothe Färbung annimmt, während die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sich bläulich-roth färbt.

Loewel, der diese Reaction zuerst beobachtete, glaubte mit vielem Recht, dass das Oxyd sich in diesem Falle in einem neuen isomeren Zustande befinde.

Um das Hydrat dieser Modification zu erhalten, könnte man das Hydrat der grünen Modification mehrere Tage mit Ammoniak in Berührung lassen; diese Umwandlung geht aber nur langsam vor sich und das Product ist nie absolut rein.

Folgende Methode gab mir bessere Resultate:

Giesst man eine concentrirte Lösung von violettem Chromalaun in überschüssiges Ammoniak, so färbt sich das niederfallende Oxyd sehr bald roth und löst sich in dem freien Ammoniak auf. Wenn man diese Lösung an der Luft oder über Schwefelsäure sich selbst überlässt, so fällt in dem Maasse, als sich Alkali entwickelt, ein violettes Pulver zu Boden. Auf diese Weise kann sich alles Oxyd ausscheiden, und die Flüssigkeit enthält nur noch schwefelsaures Kali-Ammoniak.

Das Hydrat der rothen Modification erscheint in trockenem Zustande als grau-violettes, sehr leichtes Pulver; bei seiner Lösung in Säuren giebt es rothe Salze, die durch ihre Concen-

tration in einer trockenen Atmosphäre in die blau-violette Modification übergehen.

Bei 75⁰ verliert es Wasser, bei 120⁰ hört die Gewichtsabnahme auf und zu gleicher Zeit geht es in die blau-violette, dann in die grüne Modification über.

Die Analyse gab mir folgende Resultate:

	Hydratwasser	Entwickeltes Wasser.	In 100 Theilen.
I.	0,317	0,164	51,73
II.	0,791	0,405	51,20

Die Berechnung giebt in 100 Theilen.

2 Aequiv. Chrom	667,00	48,86
2 Aequiv. Sauerstoff	300,00	
9 Aequiv. Wasser.	1012,50	51,14
	1979,50	100,00

Ich habe oben angegeben, dass zur Darstellung des violetten Chromoxydhydrates das Oxyd der rothen Modification angewendet werden muss; zu diesem Zwecke erhitzt man eine Lösung von Chromalaun in Ammoniak im Wasserbade bei einer Temperatur, die 55⁰ nicht überschreitet.

Durch die Verflüchtigung des Ammoniaks scheidet sich ein graugrüner pulverförmiger Niederschlag ab, der das Hydrat der violetten Modification constituirt.

Durch Erwärmen beginnt es bei 75⁰ Wasser von sich zu geben.

Die Analyse über Schwefelsäure getrockneten Oxydes gab mir folgende Zahlen.

	Gewicht des Hydrates.	Entwickeltes Wasser.	In 100 Theilen.
I	0,5665	0,253	44,62
II.	0,8165	0,361	44,21

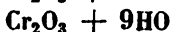
Die Berechnung giebt in 100 Theilen:

2 Aequiv. Chrom	667,00	55,12
3 Aequiv. Sauerstoff	300,00	
7 Aequiv. Wasser	787,50	44,88
	1754,00	100,00

Die Oxyde des Chrom der grünen, blauen, violetten und rothen Modification stellen vier vollkommen genau unterschiedene Oxyde von folgender Zusammensetzung dar.


$$Cr_2O_3 + 5HO$$

$$Cr_2O_3 + 6HO$$

$$Cr_2O_3 + 7HO$$

$$Cr_2O_3 + 9HO$$

Diese Oxyde geben mit den Säuren Salze, die ihren Modi-

ficationen entsprechen. Aber wie es schon von Loewel beobachtet worden ist, gehen alle mit der Zeit in Folge einer Andersgruppirung der Molecüle in die violette Modification über, welche der Normalzustand des Oxydes in diesen verschiedenen Combinationen zu sein scheint.

XXXIV.
Ueber den Einfluss des Lichtes auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs.

Von

C. F. Schönbein.

(Im Auszuge aus der Schrift: Ueber den Einfluss des Sonnenlichtes auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs und den Ursprung der Wolkenelectricität und des Gewitters von C. F. Schönbein. Basel, Schweighauser'sche Universitäts-Buchdruckerei. 1850. 4.)

Eine der bekanntesten Thatsachen der Chemie ist der bedeutende Einfluss, den die Wärme auf die chemische Thätigkeit der Körper überhaupt, namentlich aber auf diejenige des Sauerstoffs ausübt; denn während in der Kälte dieses Element in seinem ungebundenen und vollkommen reinen Zustande nicht einmal auf die oxydirbarsten einfachen Körper, z. B. auf das Kalium einwirkt, verbindet es sich bei erhöhter Temperatur mit der Mehrzahl der Elementarstoffe.

In manchen Fällen scheint auch die Electricität der Wärme ähnlich zu wirken, wie z. B. beim Sauerstoff und Wasserstoff geschieht, welche wie durch Erwärmung, so auch durch Electrisiren zu Wasser sich verbinden lassen. Häufig dürfte jedoch die chemische Wirkung der Electricität auf die Wärme zurückzuführen sein, welche bekanntlich bei jeder electrischen Entladung zum Vorschein kommt.

Das auffallendste Beispiel, welches als Beweis für die Ausübung eines eigenthümlichen Einflusses der Electricität auf die chemische Thätigkeit der Körper angeführt wird, ist der Cavendish'sche Versuch der Salpetersäurebildung aus Stickstoff

und Sauerstoff, mit Hülfe electrischer Funken bewerkstelliget. Hier kann von der Wärme als der bestimmenden Ursache der Säureerzeugung allerdings nicht die Rede sein, da durch die Wärme allein eine solche Wirkung sich nicht hervorbringen lässt. Nach meinem Dafürhalten zeigt sich der specifische Einfluss, welchen die Electricität auf das chemische Verhalten der Körper auszuüben vermag, auf eine noch einfachere und schlagendere Weise in der Bildung des Ozons aus Sauerstoff. Dieses Element, so rein bereitet als es sich nur immer darstellen lässt, tritt, wenn es der Einwirkung der Funkenelectricität unterworfen wird, andauernd in den merkwürdigen Zustand, in welchem es schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abwesenheit alles Lichtes eine grosse Anzahl von Substanzen, unter gewissen Umständen sogar den Stickstoff oxydirt, die organischen Farbstoffe rasch auch in der Dunkelheit zerstört u. s. w.

Was das Licht als Mittel zum Anfachen der chemischen Thätigkeit der Körper betrifft, so ist im Allgemeinen wohl bekannt, dass dieses Agens in manchen Fällen ganz unabhängig von der es begleitenden Wärme chemische Wirkungen hervorbringt, die sowohl in der Verbindung als Trennung von Stoffen bestehen. Es sind aber meines Wissens noch wenige oder keine Versuche angestellt worden in der bestimmten Absicht, zu ermitteln, ob unter dem Einflusse des Lichtes die chemische Wirksamkeit des freien Sauerstoffes in der Weise gesteigert werde, dass er die Fähigkeit erlangt, in chemische Verbindung mit oxydirbaren Materien unorganischer Art zu treten, mit denen er bei Abwesenheit von Licht unter sonst gleichen Umständen sich nicht vereinigen kann.

Allerdings weiss man schon lange, dass die gleichzeitig der Einwirkung des Lichtes und der atmosphärischen Luft ausgesetzten organischen Farbstoffe erbleichen, welche Veränderung man wohl mit allem Recht einer durch den atmosphärischen Sauerstoff unter dem Einflusse des Lichtes bewerkstelligten Oxydation besagter organischen Materien zuschreibt.

Dass Guajac in beleuchteter Luft grün werde, hat schon Newton beobachtet und ich habe vor einigen Jahren die Erfahrung gemacht, dass guajakhaltiger Weingeist beim Schütteln mit Sauerstoffgas in starkem Sonnenlichte ziemlich rasch sich bläut, während er unter den gleichen Umständen im Schatten

keine solche Farbenveränderung erleidet. Es ist aber keinem Zweifel unterworfen, dass die Bläuung des Guajakes, wie auch immer sie bewerkstelliget werden möge, von einer Sauerstoffaufnahme dieses Harzes herrührt.

Vermuthungen, die ich schon längst über den Ursprung der Wolkenelectricität hege und gemäss welchen derselbe chemischer Art wäre, d. h. in der electrischen Spannung oder Polarisation des Wassers läge, hervorgerufen durch eine chemische Anziehung des unter Lichteinfluss erregten Sauerstoffes gegen den Wasserstoff des Wassers, liessen es mich für wahrscheinlich halten, dass beleuchteter Sauerstoff im Allgemeinen zum Oxydiren geneigter sei als dies der dunkle ist, und dass jener in chemischer und volta'scher Hinsicht den durch Electricität veränderten Sauerstoff: das Ozon nachahmen werde.

Von solchen Ansichten geleitet, musste ich vor Allem darauf bedacht sein, durch entscheidende Versuche darzuthun, dass beleuchteter Sauerstoff wirklich Oxydationswirkungen hervorbringe, welche der dunkle unter sonst gleichen Umständen nicht zu bewerkstelligen vermag. Da nicht zu erwarten stand, dass die durch Lichteinfluss etwa verursachten Oxydationen sehr augenfälliger Art sein würden, so erachtete ich es für angemessen zur Anstellung meiner Versuche solche gefärbte unorganische Substanzen zu wählen, welche bei ihrer Oxydation weiss werden. Zu diesem Behufe mussten sich mir vor Allem gewisse Schwefelmetalle empfehlen und weil das Schwefelblei eine der dunkelsten derartiger Materien und das schwefelsaure Bleioxyd eine vollkommen weisse Substanz ist, so wurde auch mit ihm (dem Schwefelblei) die Reihe meiner Versuche begonnen.

Schwefelblei.

Um einer kleinen Menge dieses Schwefelmetalles eine möglichst grosse Oberfläche und Vertheilung zu geben, tauchte ich Streifen ungeleimten weissen Papieres in Wasser ein, das ein Hundertel Bleinitrates gelöst enthielt und brachte sie in trockenem Zustande unter eine Glasglocke, in welche vorher einiges Schwefelwasserstoffgas eingeführt worden war. Sobald die Streifen eine merklich starke braune Färbung angenommen hatten, wurden sie zur Aufbewahrung in dunkle Räume gebracht.

Streifen so zubereiteten Papieres schloss ich zur Hälfte in

lufthaltige und verdunkelte Gefässe ein und liess die andere Hälfte in die freie Luft ragen und von der Sonne bescheinen. Eine vierstündige kräftige Juni- oder Julibesonnung von 10—2 Uhr reichte hin, um die braune Färbung des beleuchtet gewordenen Theiles unseres Streifens in das vollkommenste Weiss überzuführen, d. h. alles darin enthaltene Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln. Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass der in der Flasche eingeschlossen gebliebene Papiertheil seine Farbe nicht merklich verändert hatte.

Dünnes ungeleimtes Postpapier, wie es die Kaufleute zum Copiren ihrer Briefe gebrauchen, im Ganzen schwach oder doch noch ganz deutlich durch Schwefelblei gebräunt und funfzehn Minuten lang dem Einflusse einer kräftigen Mittagssonne im Juni oder Juli ausgesetzt, erschien vollständigst gebleicht.

Werden die beschriebenen Versuche in reinem Sauerstoffgas anstatt in atmosphärischer Luft angestellt, so erhält man die gleichen Ergebnisse. Der dunkle Sauerstoff wirkt nicht merklich oxydirend auf das Schwefelblei ein, während der unmittelbar von der Sonne beleuchtete Sauerstoff dasselbe ziemlich rasch in Bleisulfat verwandelt.

Wie sich dies zum Voraus vermuthen lässt, wirkt nicht nur das unmittelbare, sondern auch das zerstreute Sonnenlicht in der angegebenen Weise auf das Schwefelblei ein; denn wird ein hiervon gebräuntes Papier theilweise in völliger Dunkelheit, theilweise in zertreutem Lichte gehalten, so nimmt man schon nach zwölf Stunden einen merklichen Unterschied zwischen beiden Papiertheilen wahr, und bei hinreichend lange dauernder Einwirkung des zerstreuten Lichtes wird das Schwefelbleipapier ebenfalls gänzlich gebleicht.

Um zu sehen, ob Feuchtigkeit zum Hervorbringen der beschriebenen Oxydationswirkung nothwendig sei, bedeckte ich den Boden farbloser, Sauerstoffgas- oder lufthaltiger Flaschen mit concentrirter Schwefelsäure, hängte in ihnen trockenes Schwefelbleipapier auf, das Ganze der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzend, und fand, dass auch unter diesen Umständen das Papier völlig weiss wurde. Hieraus erhellt, dass der wasserfreie, reine und atmosphärische Sauerstoff unter Lichteinfluss

das Schwefelblei in Sulfat verwandle und das Wasser bei dieser Oxydation unmittelbar keine Rolle spiele.

Die verhältnissmässig grosse Schnelligkeit, mit der das Schwefelblei in stark beleuchteter atmosphärischer Luft sich oxydirt, macht das von jener Substanz durchdrungene Papier für Lichtzeichnungen u. s. w. geeignet und man begreift leicht, dass nach Belieben auf braunem Grunde weisse und auf weissem Grunde braune Umrisse erhalten werden können. Will man letztere erhalten, so legt man Metallbuchstaben, schwarze Silhouetten u. s. w. auf das präparirte Papier; sollen erstere hervorgebracht werden, so hat man dasselbe mit schwarzem Papier, Stanniol, Bleiblech u. s. w., in welche die abzubildenden Buchstaben u. s. w. eingeschnitten sind, zu bedecken. Bei starker Besonnung wird schon nach einer Viertelstunde ein deutlicher Umriss, Buchstabe u. s. w. zu bemerken sein und durch eine mehrstündige Insolation erhält man die schärfsten und deutlichsten Lichtzeichnungen.

Durch Auflegen von Kupferstichen, Steindrücken und dergleichen, auf Schwefelbleipapier und anhaltende Besonnung ist es mir gelungen, ziemlich schöne Abbilder derselben hervorzubringen; auch habe ich artige Ergebnisse erhalten mit Zeichnungen auf halb durchsichtigem Papier ausgeführt, die über unser präparirtes Papier gelegt wurden. Die günstigsten photographischen Resultate würden gewonnen werden mit Hülfe von Zeichnungen auf dünnem und möglichst durchsichtigem Glase gemacht, und ich bin eben damit beschäftiget, derartige Versuche auszuführen. Es ist bereits auch von mir versucht worden, mit dem Schwefelbleipapier Bilder in der Camera obscura zu erzeugen, ich habe aber noch keine genügenden Ergebnisse erhalten, da das zerstreute Licht doch allzu langsam wirkt. Könnte durch irgend ein Mittel das Schwefelbleipapier gegen das Licht sehr empfindlich gemacht werden, so begreift man leicht, dass auf solchem Papier positive Lichtbilder unmittelbar sich hervorbringen liessen.

Bei der Vollkommenheit, welche heutigen Tages die Kunst der Lichtzeichnung erreicht hat, lege ich jedoch keinen grossen Werth auf das neu aufgefundene photographische Mittel, ob ich gleich es nicht für unmöglich halte, dass dasselbe einiger Anwendung fähig sei und namentlich zum Copiren werthvoller

Handzeichnungen sich gebrauchen lasse. Wohl aber bin ich geneigt zu glauben, dass das Schwefelbleipapier für photometrische Zwecke dienen könne.

Wenn man nämlich annehmen darf, dass bei freiem Luftzutritt eine gegebene Menge von Schwefelblei eine bestimmte Lichtmenge erfordert, um in farbloses Bleisulfat verwandelt zu werden, so ist es, will mir scheinen, auch gestattet, die durch Licht in Sulfat verwandelten Mengen des Schwefelbleies als Maass für das hierbei in Wirksamkeit gekommene Licht zu nehmen. Streifen von Schwefelbleipapier, das nach einer bestimmten Vorschrift bereitet worden wäre, würden bei gleicher Oberfläche gleiche Mengen von Schwefelblei enthalten und somit auch zu ihrer vollständigen Bleichung gleiche Lichtmengen erfordern, vorausgesetzt alle übrigen Umstände wären sich gleich. Angenommen nun, an einem Tage würden zwei nach einander ausgesetzte Streifen des Normalpapieres, an einem anderen Tage drei, an einem dritten Tage vier solcher Streifen eben völlig gebleicht, so verhielten sich auch die Lichtmengen dieser drei Tage zu einander, wie die Zahl der gebleichten Papierstreifen, d. h. wie 2, 3, 4 und man sieht leicht ein, dass es möglich wäre, durch ein derartiges chemisches Photometer die mittlere Lichttemperatur eines Ortes zu bestimmen, wie wir durch ein Thermometer die mittlere Wärmetemperatur ermitteln.

Schwefelarsen.

Streifen ungeleimten Druckpapieres wurden in eine ammoniakalische Lösung des Auripigmentes getaucht und dann getrocknet. So zubereitetes Papier ist lebhaft gelb, wird aber unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichtes in reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft vollkommen weiss, während das in der Dunkelheit gehaltene Schwefelarsenpapier seine gelbe Färbung beibehält. Die vollständige Bleichung dieses Papieres erfordert jedoch eine Insolation merklich länger als die ist, durch welche das Schwefelbleipapier gebleicht wird, obwohl eine mehrstündige Besonnung schon eine sehr auffallende Wirkung hervorbringt. Dass auch das Weisswerden des Schwefelarsenpapieres auf einer Oxydation des in ihm enthaltenen Schwefelmetalles beruht, ist beinahe überflüssig zu bemerken, wohl

aber darf ausdrücklich erwähnt werden, dass diese Farbenveränderung auch in trockenem Sauerstoffgas oder trockener Luft stattfindet.

Schwefelantimon.

Ungeleimtes Druckpapier wurde in Wasser getaucht, das ein Fünfzigstel Brechweinsteines gelöst enthielt, getrocknet, dann in eine schwefelwasserstoffhaltige Glocke eingeführt und so lange darin gelassen, bis es eine stark röthlich gelbe Färbung angenommen hatte. Solches Papier verhält sich ganz ähnlich dem Schwefelarsenpapier: im Sonnenlicht und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft wird es vollständig gebleicht, jedoch etwas langsamer als das Schwefelarsenpapier.

Bleioxyd.

Bekanntlich nimmt dieses Oxyd unter geeigneten Umständen noch weitern Sauerstoff auf, indem ein Theil desselben in Superoxyd sich verwandelt, welches mit einem anderen Theile des Oxydes zu einem Oxyd-superoxyd: Mennige u. s. w. zusammentritt.

Feuchtes, in einer sauerstoff- oder lufthaltigen, aber Kohlensäure freien Flasche verschlossenes Bleioxydhydrat, dem unmittelbaren Sonnenlichte ausgesetzt, färbt sich bald hellgelb, nimmt dann eine Färbung an vollkommen derjenigen des Platinsalmiaks ähnlich, wird hierauf stark rothgelb und wahrscheinlich bei hinreichend lang andauernder Insolation ganz braun.

Diese letztere Färbung hat zwar das von mir behandelte Hydrat, welches erst seit einigen Wochen unter den vorhin erwähnten Umständen sich befindet, noch nicht angenommen, aber ich habe aus dem gelb gewordenen Oxyd, indem ich es mit chemisch reiner und stark verdünnter Salpetersäure behandelte, Bleisuperoxyd erhalten und mich hierdurch überzeugt, dass die röthlich gelbe Materie eine Art Mennige, d. h. aus basischem Bleioxyd und Superoxyd zusammengesetzt ist.

Aus dieser Thatsache erhellt, dass der Sauerstoff durch das Sonnenlicht bestimmt wird mit dem Bleioxyd sich zu verbinden und erst ein Oxyd-superoxyd zu bilden, das höchst wahrscheinlich bei hinreichend lang andauerndem Lichteinflusse gänzlich in Superoxyd verwandelt wird.

Von dem Stattfinden dieser Lichtwirkung kann man sich übrigens rasch dadurch überzeugen, das man mit feuchtem Bleioxydhydrat behaftete Papierstreifen in die freie Luft und Sonne hängt, unter welchen Umständen das Hydrat ziemlich rasch sich gelblich färbt. Das Zunehmen der Färbung hört jedoch bald auf, in Folge der Umwandelung des Hydrates in Carbonat, welches letztere im beleuchteten Sauerstoff unverändert sich erhält. Dass Bleioxydhydrat im Dunkeln weiss bleibt, d. h. sich nicht oxydirt, bedarf der ausdrücklichen Bemerkung nicht.

Metalle.

Mit metallischen Körpern habe ich zwar die Versuche begonnen, aber noch keine mittheilbare Ergebnisse erhalten; so viel darf ich aber bereits versichern, dass das Arsen im Sonnenlichte den Sauerstoff etwas rascher aufnimmt, als es dies im Dunkeln thut. Dies erhellt aus der Thatsache, dass Arsenflecken, mit Hülfe des Marsh'schen Apparates auf feuchtes Papier gesetzt, in der Sonne und Luft schneller verschwinden, als im Dunkeln.

Vergleichen wir nun die Wirkungen, welche der beleuchtete Sauerstoff auf Schwefelblei-, Schwefelarsen-, Schwefelantimonpapier und Bleioxydhydrat hervorbringt, mit denjenigen Oxydationswirkungen, welche das Ozon in den gleichen Materien veranlasst, so können wir nicht umhin, zwischen denselben die vollkommenste Uebereinstimmung wahrzunehmen. Wie nämlich die genannten Schwefelmetallpapiere durch beleuchteten Sauerstoff gebleicht, d. h. die in ihnen enthaltenen Schwefelmetalle oxydirt werden oder das Bleioxyd in Oxyd-superoxyd sich überführen lässt, so auch durch Ozon, und der hierbei sich zeigende Unterschied besteht nur darin, dass letzteres rascher als der beleuchtete Sauerstoff wirkt und dies gänzlich unabhängig vom Lichte thut.

Was die Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes auf das Bleioxydhydrat insbesondere betrifft, so gleicht sie derjenigen des Ozons bis auf das Einzelnste hinaus. Hängt man feuchtes an Papierstreifen haftendes Bleioxydhydrat in ozonisirtem Sauerstoff oder ozonisirter Luft auf, so wird es erst lichtgelb, dann dem Platinsalmiak ähnlich und geht durch Rothgelb ins Braune über. Wird das durch Ozon rothgelb gefärbte Bleioxydhydrat mit reiner verdünnter Salpetersäure behandelt, so giebt es an

dieselbe Bleioxyd ab unter Zurücklassen von braunem Superoxyd. Die anfängliche Wirkung des Ozons auf das Bleioxydhydrat besteht somit in der Erzeugung eines Oxyd-Superoxydes, wie dies auch den oben gemachten Angaben zufolge die anfängliche Wirkung des beleuchteten Sauerstoffes auf das besagte Hydrat ist.

Ausser den genannten unter Lichteinfluss bei gewöhnlicher Temperatur durch reinen Sauerstoff oder atmosphärische Luft bewerkstelligten Oxydationen habe ich noch einige andere Ergebnisse merkwürdiger Art erhalten, die ich aber vorerst noch nicht näher angeben kann; die erwähnten Thatsachen reichen, denke ich, zur Genüge hin, den Beweis zu liefern, dass in einer Anzahl von Fällen das Licht, unabhängig von der dasselbe begleitenden Wärme, die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes steigert und diesem Elemente eine ozonartige Wirksamkeit verleiht.

Wenn es aber von einer Anzahl verschiedener Materien nun erwiesen ist, dass mit ihnen der beleuchtete Sauerstoff sich chemisch vereiniget, während unter sonst gleichen Umständen der dunkle dies nicht thut, so dürfte die Annahme, dass das Licht im Allgemeinen die Affinität des Sauerstoffes zu den oxydirbaren Substanzen erhöhe, eine nicht allzu gewagte sein. Und ist eine solche Annahme statthaft, so dürfen wir auch dem Lichte als solchem einen wesentlichen Antheil zuschreiben an der langsamen Oxydation, welche eine Reihe oxydirbarer Körper unorganischer Art bei gewöhnlicher Temperatur auf der Oberfläche der Erde erleidet.

Zu dieser Classe von chemischen Lichtwirkungen gehört natürlich das Erblassen der organischen Farbstoffe im Lichte und der Luft und somit das gewöhnliche Bleichen. Wie durch Lichteinfluss der atmosphärische Sauerstoff zur Oxydation des Schwefelbleies bestimmt und hierdurch die Bleichung des mit diesem Schwefelmetalle behafteten Papieres bewerkstelligt wird, so treibt auch das Sonnenlicht den atmosphärischen Sauerstoff an, oxydirend auf die Bestandtheile der z. B. die Linnenfaser umhüllenden gefärbten Substanz einzuwirken und hierdurch die chemische Beschaffenheit, d. h. Färbung derselben, zu verändern.

Dass die Befeuchtung mit Wasser das Bleichen beschleuniget, hat seinen Hauptgrund wohl nur darin, dass das Wasser

eine innigere Berührung zwischen dem atmosphärischen Sauerstoff und der zu bleichenden Materie vermittelt. Verhält es sich doch ganz so mit dem Bleichen organischer Farbstoffe oder der Oxydation fester unorganischer Körper in ozonisirter Luft oder ozonisirtem Sauerstoff: feuchtes Lackmus- oder Indigopapier wird darin rascher als trockenes gebleicht, befeuchtetes Silber schneller als das trockne Metall oxydirt, wohl aus keinem andern Grunde als dem, dass durch die Feuchtigkeitshülle zwischen dem gasförmigen Ozon und der oxydirbaren Materie eine innigere Berührung bewerkstelligt wird, als sie ohne Wasser stattfände.

Beifügen will ich hier noch, dass auch die Bleichung des Schwefelbleipapieres u. s. w. in feuchtem beleuchtetem Sauerstoffgas oder feuchter atmosphärischer Luft schneller als in den trockenen insolirten Gasen erfolgt.

Ebenso kommt es mir wahrscheinlich vor, dass noch anderweitige chemische Veränderungen, welche das todte Material der Pflanzen- und Thierwelt in der Luft erleidet, wie z. B. die Verwesung, theilweise wenigstens von dem Einflusse bestimmt werden, welchen das Sonnenlicht auf das Oxydationsvermögen des atmosphärischen Sauerstoffes ausübt. Die wohl bekannte Thatsache, dass in den tropischen, d. h. stark beleuchteten Gegenden die Zersetzung todter organischer Materien so rasch stattfindet, möchte wohl eine solche Ansicht unterstützen. Hiermit soll natürlich nicht gesagt sein, dass die Wärme keinen Theil an diesen Veränderungen habe.

Wie schon früher bemerkt worden, hege ich die Meinung, dass von dem gleichen Lichteinfluss auch die Entstehung der Wolkenelectricität abhänge. Was z. B. die Gewitter betrifft, so ist wohl bekannt, dass ihre Häufigkeit und Heftigkeit in einem gewissen Verhältniss zur Stärke der Besonnung steht; die Taggewitter sind häufiger als die nächtlichen, die Sommergewitter zahlreicher als die des Winters, die Gewitter der Tropenländer heftiger als diejenigen der gemässigten Zonen und jenseits gewisser Breitegrade gegen die Pole hin fehlen die Gewitter gänzlich. Ueber diese von mir angenommene electromotorische Wirkung des Sonnenlichtes werde ich mich im zweiten Abschnitte dieser Abhandlung umständlicher aussprechen und daher diesen Gegenstand hier nicht weiter berühren.

Wie es sich aber auch mit dieser gewagt aussehenden Vermuthung und andern hier ausgesprochenen Ansichten über die Rolle verhalten mag, welche dieselben den beleuchteten Sauerstoff im Haushalte der Natur spielen lassen, gewiss ist, dass dieser Gegenstand in vollem Masse verdient, die Aufmerksamkeit des Naturforschers in Anspruch zu nehmen.

Der Sauerstoff ist eine Weltsubstanz; seine Wirksamkeit breitet sich nach allen Richtungen hin aus; er steht mit tausend Erscheinungen des organischen und unorganischen Lebens im innigsten Verband und hat mit einem Worte eine so grosse Bedeutung für die Erde, dass wir ihn mit Fug und Recht als den Mittelpunkt der terrestrischen Elementarwelt ansehen dürfen. Alles, was dahin zu führen verspricht uns eine tiefere und erweiterte Einsicht in das Wirken und Wesen des Sauerstoffes zu gewähren, das muss desshalb auch der von ächt wissenschaftlichem Geist erfüllte Chemiker, welcher mehr das Allgemeine als das Besondere der Erscheinungen seines Gebietes zu erforschen sucht, mit Gierde ergreifen, um an dem ihm gebotenen Faden weiter und tiefer sich leiten zu lassen.

Ich bin desshalb der Meinung, dass die Erforschung des Einflusses, welchen das Licht auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes ausübt, eine der schönsten Aufgaben sei, welche ein Naturforscher sich stellen kann.

XXXV.

Ueber das Vorkommen des Jods in den süssen Gewässern, und über die Gegenwart dieses Körpers in den Pflanzen und Thieren.

Von

Chatin.

(Journ. d. Pharm. et d. Chim. XVIII, 241.

Von einer wichtigen Abhandlung, die Herr Chatin der Academie überreicht hat, theilen wir im Folgenden die Schlussfolgerungen mit:

I. Das Vorkommen des Jods in verschiedenen Wasserpflanzen Europa's, Asiens, Afrika's, Amerika's und Neu-Holland's bestätigt das Vorkommen des Jods in der Masse des Erdballs und den meisten der süssen Gewässer.

II. Der Zustand der Erde zur Zeit einer frühern Flora lässt sich aus dem Verhältniss an Jod in den fossilen Ueberresten ableiten. Die an Jod reiche Steinkohle muss nothwendigerweise von Pflanzen herrühren, die gewachsen sind, als die Erde noch mit Wasser überschwemmt war; in dem Anthracit, der weniger Jod als die Steinkohle enthält, bemerkt man ein Gemenge von Landpflanzen mit Cryptogamen, aus denen die Steinkohlen entstanden sind. Die Braunkohlen endlich, welche wenig oder kein Jod enthalten, lehren uns, dass die Landpflanzen endlich auf der aus dem Wasser emporgestiegenen Oberfläche der Erde dominirten. Jod findet sich in dem Torfwasser, und sein Vorkommen in dem Graphit zeigt deutlich, dass dieser Körper unter die Substanzen organischen und wässrigen Ursprungs gehört. Der Graphit ist weit eher entstanden als die Steinkohlen, und zeigt uns demnach die älteste Vegetation des Erdballes.

III. Thiere, die im süssen Wasser leben (Muscheln, Wasserschnecken, Blutegel, Krebse, kleine Fische, Frösche, Wasserhühner, Wasserenten u. s. w.) enthalten Jod; sie sind selbst jodreicher, als die in demselben Wasser gewachsenen Pflanzen.

IV. Die Gegenwart des Jods in den süssen Gewässern lässt sich direct nachweisen. Aus Versuchen, die darauf bezüglich mit ungefähr drei hundert Flüssen, Quellen und Brunnen angestellt worden sind, kann man im Allgemeinen schliessen:

1. Dass das Jod in verschiedenen Mengen in allen Gewässern der Erdoberfläche vorkommt.

2. Dass der Gehalt eines Wassers an Jod nach dem mehr oder weniger eisenhaltigen Terrain, das von dem Wasser bespült wird, beurtheilt werden kann.

3. Dass die Menge des Jods gewöhnlich mit der des Eisens wächst, so dass die sogenannten *Stahlquellen* mit demselben Rechte Jodquellen genannt werden könnten.

4. Dass die Wässer in einem Erdreich vulkanischen Ursprunges, im Mittel mehr und hauptsächlich gleichförmiger jodhaltig sind, als die Wässer in einem Erdreich, das auf nassem Wege entstanden ist.

5. Dass die Gewässer aus der grünen Kreide und den Oolithen den ersten Rang unter den letzteren einnehmen, dass sie selbst den Gewässern aus einem Erdreich vulkanischen Ursprungs vorangehen.

6. Dass die Gewässer der Steinkohlenformation, obgleich sehr reich an Jod, doch nach denen gewisser Gewässer aus einem Erdreiche vulkanischen Ursprungs kommen.

7. Dass die Gewässer aus wesentlich talk- oder kalkhaltigem Erdreich sehr wenig jodhaltig sind.

8. Dass das Jod hauptsächlich selten in dem Keupermergel, der gewöhnlichen Gangart des Steinsalzes vorkommt.

9. Dass die Jodüre nicht nothwendig in einem gewissen Verhältniss zu den Chlorüren stehen.

10. Dass diejenigen Flüsse, die häuptsächlich durch die Gletscher gespeist werden (Rhein, Rhone, Isère, Durance, Tet, Garonne, Adour etc.) besonders zur Zeit eines lange anhaltenden Thauwetters, sehr wenig jodhaltig sind.

11. Dass das Flusswasser im Allgemeinen jodhaltiger, aber ärmer an Kalksalzen ist, hauptsächlich aber gleichförmiger Jod enthält, als das Quellwasser.

12. Dass das Brunnenwasser zu gleicher Zeit am meisten Kalk- und Talkerde, und am wenigsten Jod enthält.

V. Die Beziehung, die zwischen dem Eisen und dem Jod in den Gewässern stattfindet, die leichte Zersetzbarkeit des Jodeisens, und die vollständige Zersetzung des Jodürs beim Abdampfen des Wassers, wenn man nicht vorher Kali zusetzt, machen es wahrscheinlich, dass das Jod darin als Jodeisen enthalten ist.

VI. Das Jod kommt auch in den Landpflanzen und Landthieren vor.

VII. Das Kali des Handels und die meisten der Kalisalze sind jodhaltig; das schwefelsaure Kali, der Cremor tartari, der Brechweinstein, und das weinsaure Kali-Natron sind jedoch frei von Jod.

Die Ammoniak- und Natronsalze sind ebenfalls jodhaltig, ebenso wie das für rein gehaltene Chlornatrium der Salzgärten (marais salants). Das Steinsalz und das Salz der Salinen des Ostens sind fast vollständig frei von Jod.

VIII. Die gegohrnen Flüssigkeiten enthalten Jod.

Der Wein, der Cider und der Birnenwein enthalten mehr Jod als im Mittel die süssen Gewässer.

Die Weine variiren wie die Gewässer, je nach der Natur des Bodens. Die jodhaltigsten stammen von den Granitabhängen von Maconnais, von Beaujolais und von Tonnerre; die jodärmsten von der weissen Kreide der Champagne. Der Bordeauxwein der tertiären Formation der Gironde ist weniger jodhaltig als der Wein des grossen grünen Kreidestriches, der sich von Cahors bis in die Umgegend von Rochelle erstreckt.

IX. Die Milch enthält noch mehr Jod als der Wein, und die Eselsmilch ist reicher an Jod als die Kuhmilch. Abgesehen von den Bodenverhältnissen lässt sich annehmen, dass die Menge des Jods in der Milch sich umgekehrt wie die Quantität der abgesonderten Milch verhält.

Die Eier (nicht die Schale) sind jodhaltig. Ein Hühnerei, das 50 Grm. wiegt, enthält mehr Jod, als ein Liter Kuhmilch, und zwei Liter Wein oder Trinkwasser.

X. Das Jod kommt vor in der Ackererde; in grosser Menge im Schwefel, den Eisen- und Manganerzen, dem Schwefelquecksilber, in geringer Menge im Gypse, in der Kreide, im Kalkstein u. s. w.

XI. Die Versuche, Jod aus den süssen Gewässern im Grossen darzustellen, müssten sich hauptsächlich auf Pflanzen und jodeisenhaltiges Wasser erstrecken.

XII. Eine zu kleine Menge Jod in dem Trinkwasser gewisser Gegenden scheint die Hauptursache des Kropfes zu sein. Der Gebrauch eines andern Wassers, oder mindestens der Genuss von Wein, von jodeisenhaltigem Wasser, von Brunnenkresse, von animalischer Kost, hauptsächlich von Eiern sind bei der Behandlung des Kropfes indicirt. Es wäre ferner anzurathen, dass man in Gegenden, wo der Kropf häufig vorkommt, das Steinsalz, das sich daselbst gewöhnlich findet, durch Seesalz ersetzte.

Die meisten der von den Therapeuten als Brustübel und antiscrofulöse Mittel betrachteten Körper sind reich an Jod.

XXXVI.

Ueber die Menge des in dem Harn enthaltenen Ammoniaks.

Von

Boussingault.

(*Ann. de Chim. et de Phys. XXIX. p. 472.*)

Bei meinen Untersuchungen über die Constitution des Harnes der Herbivoren fiel es mir auf, dass wenn man Kalilösung in frischen Pferde-, Kuh-, oder Schweineharn giesst, keine bemerkbare Ammoniakentwicklung statt findet. Da diese Harnsorten wegen des darin enthaltenen zweifach kohlensauren Ammoniaks alkalisch reagiren, so müsste übrigens das Ammoniak darin nothwendiger Weise als kohlensaures vorhanden sein. Frisch gelassener Harn der Herbivoren besitzt, selbst wenn derselbe noch warm ist, einen eigenthümlichen, zuweilen aromatischen Geruch, in welchem keine Spur von Ammoniak wahrzunehmen ist. Und es ist so wahrscheinlich, dass dieser Harn nur sehr wenig oder kein Alkali enthält, dass man nur einige Tropfen einer Lösung eines nicht flüchtigen Ammoniaksalzes, z. B. des oxalsauren Ammoniaks, hinzuzusetzen braucht, um sogleich einen durchdringenden Ammoniakgeruch zu bemerken.

Unter den normalen Bedingungen ist der menschliche Urin sauer, wie der der Fleischfresser; die saure Reaction ist aber keineswegs ein Zeichen der Abwesenheit von Ammoniaksalzen. In der That sind diese Salze in den meisten der untersuchten Harnsorten nachgewiesen worden, ohne dass sie genau bestimmt worden wären, die meisten Analytiker begnügten sich, nur ihre Gegenwart zu constatiren.

Das Vorkommen des Ammoniaks in frischem Harne, in welchem noch keine Veränderung vor sich gegangen sein konnte, ist nicht ohne Interesse, denn, nimmt man die constante Gegenwart dieses Alkali's an, so wird man veranlasst zu untersuchen, ob dieselbe nicht von einer Secretion herrührt, welche der des Harnstoffs, der Harnsäure und der Hippursäure analog ist, oder ob dieselbe einfach durch eine Ausscheidung desjenigen Ammoniaks durch die Harnwerkzeuge veranlasst wird, das mit den

Nahrungsmitteln, die vielleicht niemals frei von jeder Spur von Ammoniaksalzen sind, in den Organismus gelangt.

Durch eine frühere Arbeit hatte ich nun die Gewissheit erlangt, dass das kohlensaure Ammoniak sich niemals in beträchtlicher Menge in den von mir untersuchten Harnsorten fand. Neue Untersuchungen waren deshalb nöthig, um entweder die Abwesenheit oder die Quantität der Ammoniaksalze darzuthun. Diese Untersuchungen machen den Gegenstand gegenwärtiger Abhandlung aus.

Die Bestimmung des Ammoniaks in den in dem Urin enthaltenen Salzen ist nicht ohne Schwierigkeit. Der Grund davon liegt darin, dass, da die Bestimmung dieser Salze nicht ohne Dazwischenkunft eines starken Alkali stattfinden kann, man leicht auch den Harnstoff zersetzt, der sich mit grosser Leichtigkeit in Ammoniak umwandelt. Es kann daher leicht vorkommen, dass das aufgefundene Ammoniak nur ein Product der Zersetzung ist, und keineswegs ein constituirender Bestandtheil des Harns war.

Bei der Untersuchung des Harnes der Kräuterfresser ist diese Schwierigkeit nicht gehoben. Allerdings erspart die Gegenwart des zweifach kohlensauren Kali's die Anwendung einer starken Base. Ebenso übt bei einer Temperatur von 40°, welche die des Harns beim Lassen ist, das zweifach kohlensaure Kali seine Wirkung auf den Harnstoff aus, da der Harn nur sehr zweifelhafte Spuren von Ammoniak enthält. Erhitzt man aber den Harn bis zum Sieden, um die darin enthaltenen Spuren von kohlensaurem Ammoniak zu bestimmen, so verliert das zweifach kohlensaure Kali einen Theil seiner Kohlensäure, und indem es in einfach kohlensaures übergeht, könnte es durch die erlangte grössere Alkalicität, unter Mitwirkung der Wärme wenigstens eine theilweise Zersetzung des Harnstoffes bewirken.

Diese Befürchtung erscheint um so mehr gegründet, als man annimmt, dass der Harnstoff sich nicht nur unter dem Einflusse alkalischer Agentien, sondern auch durch die Wirkung des siedenden Wassers schnell in kohlensaures Ammoniak umwandelt. So giebt man an, dass eine sehr verdünnte Lösung von Harnstoff schon durch Sieden zersetzt werde. Andererseits soll,

mit vorstehenden Angaben im Widerspruch, eine concentrirte Harnstofflösung beim Sieden keine Zersetzung erleiden. Bis zu 120° erhitzt, soll er ohne Zersetzung schmelzen*).

Die Genauigkeit dieser Angaben ist aber um so mehr zu bezweifeln, als man weiss, dass zur vollständigen Zersetzung dieselbe in eine zugeschmolzene Röhre eingeschlossen und bis auf 140° erhitzt werden muss. Auf diese Zersetzung hat bekanntlich Bunsen die allein genügende Methode der Harnstoffbestimmung gegründet. Ehe ich meine Specialuntersuchung anfing, musste ich natürlicherweise die Einwirkung der Alkalien auf den Harnstoff genau studiren. Ich begann damit, zu untersuchen, ob eine verdünnte Harnstofflösung wirklich so leicht zersetzt wird, als verschiedene Autoren versichern.

In einem Glasballon, der durch eine zweimal gebogene Glasröhre mit einem Probirglas in Verbindung stand, welches letztere mit einem Frostgemisch umgeben war, brachte ich eine Lösung von 1 Grm. Harnstoff in 100 Grm. Wasser. Das Probirglas enthielt 10 Cubikcentimeter Schwefelsäure von solcher Stärke, dass diese Menge genau 0,2125 Grm. Ammoniak, oder 34 Cubikcentimeter einer Lösung von Zuckerkalk sättigte. In dem Verbindungsrohr befand sich ein Stück geröthetes Lackmuspapier, das die geringste Menge Ammoniak angeben musste. Unter den Ballon wurde eine Alkohollampe so gestellt, dass sie die von der Flüssigkeit nicht befeuchteten Wände nicht erhitzen konnte, weil ausserdem der durch Abdampfen auf den Glaswänden abgesetzte Harnstoff durch die Einwirkung der Flamme hätte zersetzt werden können. Nachdem der Apparat auf diese Weise vorgerichtet war, wurde der Inhalt des Ballons bis zum Sieden erhitzt und so lange sieden gelassen, bis das Volumen der Flüssigkeit auf die Hälfte reducirt war. Die in dem Probirglase enthaltene Säure hatte nichts von ihrer Stärke verloren, ebenso wie vor der Operation bedurfte dieselbe 34 Cubikcentimeter Zuckerkalklösung zu ihrer Sättigung. Der Harnstoff war demnach durch das Sieden nicht zersetzt worden. Nichtsdestoweniger hatte sich aber eine Spur von Ammoniak entwickelt, da das

*) Berzelius, Chemie, 4. Aufl. IX., 438 und 439.

rothe Lackmuspapier an den äussersten Rändern eine geringe bläuliche Färbung angenommen hatte.

Das Sieden wurde fortgesetzt; als die Flüssigkeit auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens reducirt worden war, zeigte das Reagenspapier deutlich die Gegenwart des Ammoniaks an. Bei diesem Zeitabschnitte wurde die Flüssigkeit zähe und siedete nicht mehr regelmässig. Es bildeten sich grosse Dampfblasen, die bei ihrem Verschwinden, allerdings nur eine sehr kurze Zeit lang, einige Stellen des Glases trocken liessen. Da auf diesen Stellen der Harnstoff einer weit höhern Temperatur als in der Flüssigkeit ausgesetzt war, so fing die Zersetzung allmählich an.

Der in einer grossen Menge Flüssigkeit gelöste Harnstoff wird also durch heftiges und kurzes Sieden nicht zersetzt. Es blieb nun noch zu untersuchen, wie sich diese Substanz in ihrer wässrigen Lösung, bei Gegenwart von Alkalien, die zur Austreibung des Ammoniaks angewandt werden müssen, verhält. Ich versuchte zuerst die Einwirkung der Magnesia, als der schwächsten Base.

0,1 Grm. in 20 Grm. Wasser gelöster Harnstoff wurden in einem Ballon mit 2 Grm. Magnesia zusammengebracht, die vorher in Hydrat verwandelt worden war, und das Gemenge ungefähr eine Stunde im Sieden erhalten. Von dem Ballon ging eine Röhre, wie bei dem vorigen Apparate, in ein Probirglas, das 10 Cubikcentimeter titrirte Schwefelsäure enthielt. Um die Ammoniakentwicklung zu befördern, die Substanz umzurühren, und so viel als möglich das Stossen und die Absorption zu vermeiden, wurde der Apparat mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt und während des Versuches ein Luftstrom durch den Ballon geleitet. Nach einstündigem Sieden wurde die Stärke der Säure bestimmt. Anstatt 34,9 Cubikcentimeter Zuckerkalk, waren nur 34,5 zur Sättigung erforderlich. Die Differenz betrug demnach 0,4

Das von der Säure absorbirte Ammoniak beträgt

$$\frac{0{,}4 \times 0{,}2125}{34{,}9} = 0{,}0024 \text{ Grm.}$$

Bei einem andern Versuche, bei welchem ich 0,5 Grm. Harnstoff in 50 Grm. Wasser gelöst und 2 Grm. Magnesia anwandte, fand ich nach $\frac{3}{4}$ stündigem Sieden, dass die 10 Cubikcent.

Säure nur noch 32,6 Cubikcent. Zuckerkalk sättigten. Das hierbei gebildete Ammoniak ist also:

$$\frac{1,3 \times 0,2125}{34,9} = 0,008.$$

Bei dieser Temperatur wird der im Wasser gelöste Harnstoff durch Talkerde zwar langsam, aber doch in der That zersetzt.

Ich substituirte der Magnesia Kalk und verfuhr übrigens auf dieselbe Weise.

0,5 Grm. Harnstoff in 50 Grm. Wasser gelöst wurden mit 2 Grm. Kalk behandelt und das Gemenge $1\frac{1}{2}$ Stunde lang sieden gelassen. Die 10 Cubikcent. Säure würden vor dem Versuch 33,1 Cubikcent. Zuckerkalk gesättigt haben, nach dem Versuch sättigten sie nur noch 31,4. Die Differenz betrug also 1,7. Es hatten sich also 0,011 Grm. Ammoniak erzeugt.

Wie es vorauszusehen war, zersetzte Kali unter denselben Umständen eine grössere Menge Substanz als die Talkerde und der Kalk.

Nach dem Behandeln einer Lösung von 0,5 Grm. Harnstoff, der in 1000 Th. Wasser gelöst war, mit einigen Grm. einer concentrirten Kalilösung, sättigte die titrirte Säure, die vor dem Versuch 33,1 Cubikcent. Zuckerkalk sättigte, nach einer halben Stunde nur noch 30 Grm. Die Differenz 3,1 entspricht 0,020 Grm. Ammoniak.

Durch die Langsamkeit, mit welcher der Kalk den Harnstoff zersetzt, konnte man zu der Annahme veranlasst werden, dass bei niedrigerer Temperatur keine Zersetzung stattfinden würde. Und es war dies auch in der That der Fall. 20 Grm. Wasser, in welchem 0,2 Grm. Harnstoff aufgelöst waren, wurden mit 5 Grm. Kalkhydrat in den Ballon gebracht, und der Letztere im Wasserbade bis auf 40° erwärmt. Mit Hülfe eines Aspirators wurde durch das Gemenge zwei Stunden lang ein Luftstrom geleitet. Es hatte sich dabei keine wägbare Menge von Ammoniak entwickelt.

Nachdem dieser Punkt festgestellt war, blieb noch übrig zu constatiren, ob man durch einen starken Luftstrom die Gesammtmenge des Ammoniaks eines Ammoniaksalzes, das durch Kalkhydrat zersetzt wird, bei einer Temperatur von 35—40° in die titrirte Säure des Probirglases leiten könnte.

Es wurden zu diesem Zwecke 0,5 Grm. Salmiak in 50 Wasser gelöst und diese Lösung über 3 Grm. Kalkhydrat gegossen, die sich in einem Probirglase befanden, das in einem bis auf 35—40° erhitzten Wasserbade stand. In einem andern Probirglase befanden sich 10 Cubikcentimeter titrirter Schwefelsäure, die das entwickelte Ammoniak aufnehmen sollten. Der Apparat stand mit einem Aspirator in Verbindung, der in dem Augenblicke, in dem man die Lösung in den Ballon goss, zu wirken anfing.

Die titrirte Säure wurde nach Verlauf einer jeden Stunde untersucht, d. h. nachdem 56 Liter Luft durch das Gemenge geströmt waren.

Es wurde folgendes Resultat erhalten:

Die 10 Cubikcentimeter titrirte Säure erforderten zu ihrer Neutralisation 33,1 Cubikcentimeter Zuckerkalk. Die Säure wurde nach jeder Stunde erneuert.

			Angewendete Menge des Zuckerkalks nach jeder Operation.	Differenz.	Gefundenes Ammoniak.
Nach	der ersten	Stunde	22,6 Cubikc.	10,5 Cubikc.	0,0671 Grm.
„	„ zweiten	„	25,7 „	2,4 „	0,0473 „
„	„ dritten	„	29,9 „	3,2 „	0,0206 „
„	„ vierten	„	31,9 „	1,2 „	0,0073 „
„	„ fünften	„	32,1 „	1,0 „	0,0061 „

Die Menge des in fünf Stunden entwickelten Ammoniaks betrug 0,1484 „
0,5 Grm. Salmiak enthalten Ammoniak 0,1602 „

Es wurden also nicht entwickelt an Ammoniak 0,0118 „

In fünf Stunden also war man nicht im Stande, auf diese Weise alles Ammoniak zu gewinnen. In diesem Zeitraume war ein Luftstrom nicht ausreichend, um bei einer Temperatur von 35—40° die Affinität des Ammoniaks zum Wasser zu überwinden. Damit dies geschähe, würde, wie ich mich überzeugt habe, eine Temperatur von 90—100° erforderlich gewesen sein; es wäre aber alsdann die zersetzende Einwirkung des Kalks auf den Harnstoff zu befürchten.

Freies Ammoniak wird aus einer Flüssigkeit durch einen Luftstrom nur ausserordentlich langsam entfernt, ich versuchte deshalb und zwar mit vielem Erfolge die Austreibung des Am-

moniaks im leeren Raume bei einer möglichst niedrigen Temperatur.

Der Apparat, dessen ich mich zu den folgenden Versuchen bediente, besteht aus einem Ballon von einem Liter Inhalt, der durch einen Halter in einem kupfernen Kessel festgehalten wird. Durch den Hals des Ballons gehen zwei parallele Röhren. Die eine geht fast bis auf den Boden desselben. Die andere ist rechtwinklig gebogen und führt in das Probirglas, welches die titrirte Säure enthält. Das Probirglas communicirt mit dem Recipienten einer Luftpumpe, welche Communication durch einen Hahn beliebig unterbrochen und wieder hergestellt werden kann.

Ich gehe nun zur Beschreibung des Versuches selbst über.

Zersetzung des Chlorammoniums durch Kalk.

0,5 Grm. Chlorammonium in 50 Grm. Wasser gelöst, wurden mit 5 Gram. Kalkhydrat behandelt. Die Temperatur des Wasserbades betrug 40°. Nach einer Stunde war in dem Ballon keine Flüssigkeit mehr.

Die titrirte Säure sättigte vor dem Versuche 33,1 C. C. Zuckerk.
„ „ „ „ nach dem Versuche 8,5 „ „
Die Differenz 24,6 entspricht 0,1597 Grm. Ammoniak.

0,5 Grm. Chlorammonium enthalten 0,1601 Grm. Ammoniak; seine Zersetzung war demnach vollständig gewesen. Ich glaube in der That, dass der von mir angewandte Apparat sich vollständig zur Analyse der Ammoniaksalze eignet.

Um zu erfahren, ob das Abdampfen bis zur Trockne unumgänglich sei, stellte ich einen zweiten Versuch unter denselben Bedingungen an.

Die Säure wurde titrirt, nachdem das Gemenge etwa eine halbe Stunde lang im leeren Raume gekocht hatte. Ich erhielt von 0,5 Grm. Chlorammonium 0,152 Grm. Ammoniak. Man sieht daraus, dass das Gemenge getrocknet werden muss.

Zersetzung des Chlorammoniums durch zweifach kohlensaures Natron.

0,5 Grm. Chlorammonium wurden in 50 Grm. Wasser gelöst und mit 2 Grm. Bicarbonat behandelt. Das Sieden wurde

eine Stunde lang fortgesetzt. Die Temperatur des Bades betrug 45°.

Die Säure sättigte vor dem Versuche 33,2 C. C. Zuckerkalk,
" " " nach dem Versuche 8,5 " "
Die Differenz 24,7 entspricht 0,1581 Grm. Ammoniak.

Die Säure wurde darnach gewechselt und die Operation bis zum Teigigwerden der Masse fortgesetzt.

Die Säure sättigte vor dem Versuche 33,2 C. C. Zuckerkalk,
" " " nach dem Versuche 32,7 " "
Die Differenz 0,5 entspricht 0,0033 Grm. Ammoniak.

Die Gesammtausbeute war also 0,161 Grm.

Zersetzung der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde.

Die Zersetzung dieses Salzes, das einen Bestandtheil des menschlichen Harnes ausmacht, bietet gewisse Schwierigkeiten dar, wenn man die Zersetzung unter denselben Bedingungen, wie die des Chlorammoniums versucht.

Das angewendete Salz war krystallinisch und in einem Trockenofen getrocknet worden; seitdem war es der Luft ausgesetzt gewesen. In diesem Zustande gab 1 Grm. bei der Analyse 0,0645 Grm. Ammoniak. Durch Behandeln der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde in einem leeren Raum erhielt man, nachdem sie in 50 Grm. Wasser zertheilt worden war, bei 40—50° Temperatur

bei Anwendung v. Kalkhydrat	0,0388 Grm. Ammoniak,
" " " Natronbicarbonat	0,0412 " "
" " " einfach kohlens. Natron	0,0551 " "

Da ich der Cohäsion der Partikelchen der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde den Widerstand zuschrieb, so löste ich das Salz in angesäuertem Wasser und die Entwickelung des Ammoniaks ging alsdann mit der grössten Leichtigkeit vor sich. Bekanntlich ist dieses Salz in dem Urin ebenfalls im aufgelösten Zustande enthalten.

Nachdem ich gefunden hatte, dass die in dem Urin gewöhnlich vorkommenden Ammoniaksalze durch Kalkhydrat und durch kohlensaures Ammoniak im leeren Raume bei niederer Temperatur zersetzt werden, blieb mir nur noch zu untersuchen

übrig, ob unter ähnlichen Bedingungen der Harnstoff durch die genannten alkalischen Agentien nicht zersetzt wird.

Ein Grm. Harnstoff in 50 Grm. Wasser gelöst, wurde mit Kalkhydrat im Wasserbade bei 45—50° behandelt und das Gemenge im leeren Raume bis zur Trockne verdampft. Die titrirte Säure hatte sich nicht verändert. Ein Stückchen geröthetes Lackmuspapier, das sich in dem Leitungsrohr befand, hatte allerdings bei Beginn des Versuches eine geringe blaue Färbung angenommen; die Nüance war aber kaum intensiver geworden. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man den Kalk entweder durch Bicarbonat oder durch kohlensaures Natron ersetzt.

Nach diesen Versuchen glaube ich nach dem von mir angegebenen Verfahren das Ammoniak im Urin mit vollkommener Sicherheit bestimmen zu können. Um diese Arbeit zu vervollständigen, habe ich ferner die Gesammtmenge des Stickstoffs in denselben Harnsorten bestimmt, so dass, wenn man den als Ammoniak in dem Harn enthaltenen Stickstoff abzieht, der übrige Stickstoff dem Harnstoffe, der Harn- und der Hippursäure angehören muss, wenn man diejenige Menge abzieht, welche von den ausserordentlich geringen Mengen Blasenschleim im Harne herrühren könnte. Es ist wohl kaum nothwendig zu bemerken, dass die von mir untersuchten Harne unmittelbar, so wie sie aus dem Körper gekommen waren, der Prüfung unterworfen worden. Die Bestimmung des Stickstoffs wurde theils mit frischem Harn, theils mit dem Rückstande des Verdampfens desselben im Wasserbade vorgenommen.

Menschlicher Harn.

Bei gewöhnlicher Nahrung reagirt der Harn stets sauer. Die von Berzelius vor mehr als vierzig Jahren bestimmte Zusammensetzung gilt auch heutzutage noch. Nach diesem Chemiker soll der Harn ausser anderen Salzen milchsaures Ammoniak in nicht bestimmter Menge, 0,00165 saures phosphorsaures Ammoniak und 0,0015 Grm. Chlorammonium enthalten. Berechnet man das Alkali aus diesen beiden Salzen, so findet man bei Vernachlässigung des milchsauren Ammoniaks in dem analysirten Harne 0,0008 Grm. Ammoniak.

Harn eines acht Monate alten Säuglings. Morgenharn; fast geruchlos; sehr wenig sauer, ein wenig trübe.

Fünfzig Grm. in dem oben beschriebenen Apparate mit Kalkhydrat behandelt, veränderten den Gehalt der Säure auf folgende Weise:

Vorher sättigten 5 Cubikcent. Säure 17,4 Cubikc. Zuckerkalk,
Nachher „ „ „ „ 14,6 „ ;
Die Differenz beträgt 2,8.

Da nun 17,4 Cubikcent. Zuckerkalk 0,10625 Grm. Ammoniak entsprechen, so hat man den 2,8 Cubikcent. Zuckerkalk entsprechend

$$\frac{2{,}8 \times 0{,}10625}{17{,}4} = 0{,}0171 \text{ Grm. Ammoniak.}$$

In 1000 Th. Harn 0,34 Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Flüssig. 4 Grm. Harn gaben 0,125 Grm. Stickstoff.
In 1000 Th. 3,20.

Trocken. 4 Grm. Harn gaben 0,125 Grm. Stickstoff.
In 1000 Th. 3,20.

Harn eines Kindes von acht Jahren. Morgenharn; sehr wenig alkalisch. Spec. Gew. = 1,015.

Fünfzig Grm. dieses Harns änderten in dem beschriebenen Apparate erhitzt die Stärke von 5 Cubikcent. Säure auf folgende Weise:

Die Säure sättigte vor dem Versuche 16,9 Grm. Zuckerkalk,
„ „ „ nach „ „ 14,7 „ „
Die Differenz 2,2 Grm. entspricht
0,0138 Grm. oder 0,28 p. Mille Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Fl. 4,037 Grm. Harn gaben 0,0278 Grm. oder 6,89 p. Mill. Stickstoff.

Tr. 4,497 Grm. Harn gaben 0,0314 Grm. oder 6,98 p. Mill. Stickstoff.

Harn eines Mannes von zwanzig Jahren. Morgenharn; sauer; dunkelgelb.

Fünfzig Grm. veränderten den Gehalt der Säure auf folgende Weise:

5 C. C. Säure sättigten vor dem Versuche 16,9 Grm. Zuckerkalk,
„ „ „ nach dem Versuche 7,8 „ „
Die Differenz 9,1 beträgt 0,0573
Grm. oder 1,14 p. Mill. Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Fl. 3 Grm. Harn gaben 0,0304 Grm. oder 10,13 p. Mill. Stickstoff.

Tr. 3,10 Grm. Harn gaben 0,0322 Grm. oder 10,38 p. Mille Stickstoff.

***Harn eines Mannes von sechs und vierzig Jahren**)**. Morgenharn; sauer; dunkelgelb.

Es wurden fünfzig Grm. behandelt.

Die Säure sättigte vor dem Versuche 17,0 Cubikc. Zuckerk.,
„ „ „ nach „ „ 5,9 „ „
Die Differenz 11,1 Cubikc. beträgt
0,0699 Grm. Ammoniak oder 1,40 p Mill.

Stickstoffbestimmung.

Fl. 4 Gr. gaben 0,0738 Grm. oder 18,40 p. Mill. Stickst.

Harn von demselben Individuum, nach dem Frühstück aufgefangen. Dieser Harn wurde eine Stunde nachher aufgefangen, nachdem das Individuum Brot und ungefähr 100 Grm. sehr alten *Roqueforter Käse* von stechendem Geschmack und deutlich ammoniakalischem Geruch gegessen hatte. Die physikalischen Eigenschaften des nach dieser Mahlzeit gelassenen Harnes waren dieselben geblieben. Vor dem Frühstück hatten 10 Gr. Harn 0,9 Cubikcent. Zuckerkalk zur Neutralisation erfordert. Nach dem Frühstück erforderte dieselbe Menge Harn ebenfalls 0,9 Cubikcent. Zuckerkalk.

50 Grm. gaben folgendes Resultat:

Die Normalsäure sättigte vor der Bestimmung 17,0 C. C. Zuckerk.
„ „ „ nach der Bestimmung 6,9 „ „
Die Differenz 10,1 entspricht
0,0636 oder 1,27 p. Mil.l Ammoniak,

*) Die untersuchten Harnarten waren von den betreffenden Individuen des Morgens nach dem Frühstück gelassen worden.

Stickstoffbestimmung.

Fl. 4 Grm. gaben 0,0629 Grm. oder 15,70 p. Mill.

Harn von demselben Individuum, einige Zeit, nachdem dasselbe Spargel gegessen hatte, aufgefangen. Klar; sauer; ausserordentlich widerlich riechend.

50 Grm. Normals. sättigten vor dem Versuche 17,2 C. C. Zuckerk.
50 Grm. Normals. sättigten nach dem Versuche 11,2 C. C. Zuckerk.
Die Differenz 6,0 entspricht
0,0372 Grm. oder 0,74 p. Mill. Ammoniak.

Stickstoffbestimmung.

Fl. 4 Grm. Harn gaben 0,0488 Grm. oder 12,20 p. Mill. Stickstoff.

Tr. 4 Grm. Harn gaben 0,0488 Grm. oder 12,20 p. Mill. Stickstoff.

Ich bestimmte ferner die Menge des Ammoniaks in den pathologischen Harnsorten von Patienten aus der Charité herrührend. In drei Fällen fand sich das Verhältniss von Ammoniak zu dem im Harn von gesunden Individuen nicht geändert.

Harn von einer an Diabetes leidenden Frau. Morgens nüchtern gelassen; orangegelb, trübe, etwas sauer.

Fünfzig Grm. wurden mit Kalkhydrat behandelt.
Die Normalsäure sättigte vor dem Versuche 17,0 C. C. Zuckerk.
Die Normalsäure sättigte nach dem Versuche 6,3 C. C. Zuckerk.
Die Differenz 10,7 entspricht
0,0674 Grm. oder 1,35 p. Mill. Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Fl. 4 Grm. Harn gaben 0,0406 Grm. Stickstoff, entsprechend 10,20 p. Mill.

Harn von einem am Harngries (Gravelle blanche) leidenden, 25 Jahre alten Manne. Der Arzt dieses Kranken hatte mehrmals bemerkt, dass der Harn im Augenblicke des Lassens alkalisch reagirte. Diese Reaction konnte nicht den Getränken zugeschrieben werden. Der Harn enthielt weder Eiter, noch Blut, noch andere abnorme Substanzen, die durch ihre Veränderung eine Bildung von kohlensaurem Ammoniak hätten hervorrufen können. Der Morgenharn, eine Stunde nach

dem Lassen untersucht, war schwach gefärbt, neutral und etwas getrübt.

Fünfzig Grm. wurden mit Kalkhydrat behandelt.

Die Normalsäure sättigte vor dem Versuche 17,0 C. C. Zuckerk.,
„ „ „ nach „ „ 13,7 „ „
Die Differenz 3,3 entspricht 0,0208 Grm. oder 0,42 p. Mill. Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Fl. 4 Grm. gaben 0,0234 Grm. oder 5,85 p. Mill. Stickst.

Harn von einem siebenzehnjährigen Jüngling, am Scharlachfieber darniederliegend. Morgenharn; roth; dick; sauer.

Fünfzig Grm. Harn wurden mit kohlensaurem Natron gesättigt.

Die Normalsäure sättigte vor dem Versuche 16,5 C. C. Zuckerk.
„ „ „ nach „ „ 3,5 „ „
Die Differenz 13,0 Grm. entspricht 0,0832 Grm. oder 1,66 p. Mill. Ammoniak.

Stickstoffbestimmung.

Fl. 4 Grm. gaben 0,0774 Grm. oder 19,44 p. Mill. Stickst.

Letzterer Harn hatte das meiste Ammoniak gegeben, und doch enthielt derselbe nur ¼ mehr als der Harn eines gesunden Menschen. Es ist hervorzuheben, dass das Ammoniak in grösserer Menge in den Harnsorten enthalten ist, in welchen sich bei der Analyse der meiste Stickstoff fand. Jedenfalls geht aus den vorstehenden Versuchen hervor, dass das Ammoniak in dem menschlichen Harne nur in sehr geringer Menge enthalten ist.

Harn der Herbivoren.

Harn einer Kuh. Alkalisch; mit Säuren lebhaft aufbrausend. Die Kuh war mit Heu und Kleie gefüttert worden.

Fünfzig Grm. wurden mit kohlensaurem Natron behandelt.

Die Normalsäure sättigte vor dem Versuche 17,0 C. C. Zuckerk.
„ „ „ nach „ „ 16,5 „ „
Die Differenz 0,5 entspricht 0,0032 Grm. oder 0,06 p. Mill. Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Fl. 4 Grm. gaben 0,0530 Grm. oder 13,30 p. Mill. Stickst.

Harn von einer anderen Kuh. Klar; alkalisch; mit Säure wenig aufbrausend; beim Abdampfen im Wasserbade entwickelten sich Dämpfe, die geröthetes Lackmuspapier etwas bläueten.

Fünfzig Grm. wurden mit kohlensaurem Natron behandelt.

Die Normalsäure	sättigte	vor	dem Versuche	17,2	Grm. Zuckerk.
„	„	„	nach „ „	16,4	„ „

Die Differenz 0,8 Grm. entspricht 0,0050 Grm. oder 0,10 p. Mill. Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Fl. 4 Grm. Harn gaben 0,0724 Grm. oder 18,10 p. Mill. Stickstoff.

Harn von einer dritten Kuh. Klar; alkalisch; braust mit Säure etwas auf. Spec. Gew. = 1,036.

Fünfzig Grm. wurden mit kohlensaurem Natron behandelt.

Die Normalsäure	sättigte	vor	dem Versuche	17,2	C. C. Zuckerk.
„	„	„	nach „ „	16,5	„ „

Die Differenz 0,7 C. C. entspricht 0,0043 Grm. oder 0,09 p. Mill. Ammoniak.

Stickstoffbestimmung.

Fl.	4,14 Grm.	gaben	0,0627	oder	15,15	p. Mill.
Tr.	4,14 „	„	0,0622	„	15,03	„
Fl.	4,14 „	„	0,0630	„	15,21	„
Tr.	4,14 „	„	0,0628	„	15,17	„

Pferdeharn. Alkalisch; mit Säuren aufbrausend; trübe. Er wurde von einem kalkartigen Sediment abfiltrirt.

Fünfzig Grm. wurden mit kohlensaurem Natron behandelt.

Die Normalsäure	sättigte	vor	dem Versuche	17	Grm.
„	„	„	nach „ „	17	Grm.

Es hatte demnach keine Condensation von Ammoniak stattgefunden. Ein in der Röhre befindliches Reagenspapier hatte aber eine blaue Farbe angenommen. In der Normalsäure war ein Milligramm Ammoniak ausreichend, um die Stärke der Säure zu verändern; es waren gewiss in den 50 Grm. Harn nicht 0,002 Grm. Ammoniak enthalten.

Bestimmung des Stickstoffs.

4 Grm. Harn gaben 0,0950 Grm. oder 16,25 p. Mill. Stickstoff.

Pferdeharn. Trübe; alkalisch. Spec. Gew. = 1,024.

Fünfzig Grm. des filtrirten Harnes wurden mit kohlensaurem Natron behandelt.

Die Normalsäure	sättigte	vor dem Versuche	17,2	Cubc.	Zuckerkalk.
„	„	„ nach „	„ 16,9	„	„

Die Differenz 0,3 entspricht 0,0019 Grm. oder 0,04 p. Mill. Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Fl. 4,096 gaben 0,0495 Grm. oder 12,08 p. Mill. Stickstoff.
Tr. 4,096 „ 0,0492 Grm. „ 12,01 p. Mill. Stickstoff.

Pferdeharn. Kaum alkalisch; mit Säuren nicht aufbrausend.

Fünfzig Grm. wurden mit kohlensaurem Natron behandelt.

Der Gehalt der Säure hatte sich nicht verändert.

Nur durch geröthetes Lackmuspapier wurde eine Spur Ammoniak angezeigt.

Bestimmung des Stickstoffs.

Fl. 1,880 Grm. gaben 0,0325 Grm. oder 17,28 p. Mill. Stickstoff.
Tr. 1,615 Grm. „ 0,0280 Grm. „ 17,34 p. Mill. „

Excremente von einer Kuh. Sehr schwach alkalisch; unmittelbar nach der Ausleerung untersucht.

Fünfzig Grm. wurden mit 5 Grm. kohlensaurem Natron in 50 Grm. Wasser gelöst, behandelt.

Die Normalsäure	sättigte	von dem Versuche	17,2	C. C.	Zuckerkalk.
„	„	„ nach „	„ 15,5	„	„

Die Differenz 1,7 entspricht 0,0105 Grm. oder 0,21 p. Mill. Ammoniak.

Excremente von einem Pferde, das mit Heu und Hafer gefüttert worden war.

Im Augenblicke der Ausleerung waren die Excremente neutral.

Funfzig Grm. wurden mit 10 Grm. kohlensauren Natron und 50 Grm. Wasser behandelt.

Die Normalsäure	sättigte	vor dem Versuche	17,4	C. C.	Zuckerkalk.
„	„	„ nach „	„ 15,2	„	„

Die Differenz 2,2 entspricht 0,0134 Grm. oder 0,27 p. Mill. Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Tr. 3,545 Grm. gaben 0,0120 Grm. oder 3,40 p. Mill. Stickstoff.
Fl. 3,567 Grm. „ 0,0112 Grm. „ 3,10 p. Mill. „

100 Th. Pferdemist verloren beim Trocknen im Wasserbade 76 Th.

Kameelharn. Da dieser Harn kohlensaures Ammoniak enthalten soll, so glaubte ich denselben untersuchen zu müssen. Der zu meiner Untersuchung dienende rührte von einem weiblichen Kameel des *Jardin des Plantes* her.

Dieser Harn war dunkelgelb, sehr hell und wurde beim Erkalten nicht trübe. Er brauste mit Säuren stark auf und reagirte stark alkalisch. Der Geruch war aromatisch. Während des Abdampfens im Wasserbade veränderten die Dämpfe ein geröthetes Lackmuspapier nicht merklich. Zum Beweis, dass dieser Harn keine Ammoniaksalze enthielt, braucht man nur einige Tropfen der Lösung eines Ammoniaksalzes zuzusetzen, um sogleich Ammoniakgeruch zu bemerken. Das specifische Gewicht = 1,057.

Das Kameel war mit Heu und Kleie gefüttert worden.

Fünfzig Grm. dieses Harns wurden mit kohlensaurem Natron behandelt.

Die Normalsäure sättigte vor dem Versuch 17,4 C. C. Zuckerkalk.
„ „ „ nach „ „ 17,1 „ „
Die Differenz 0,3 entspricht 0,0018 Grm. oder 0,04 p. Mill. Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Fl. 4,228 Grm. gaben 0,1220 Grm. oder 28,84 p. Mill. Stickstoff.
Tr. 4,228 Grm. „ 0,1200 Grm. „ 28,38 „ „

Elephantenharn Trübe; starker Geruch; alkalisch; Chlorwasserstoffsäure entwickelte daraus etwas Kohlensäure. Spec. Gew. = 1,028.

Fünfzig Grm. Harn wurden mit 5 Grm. kohlensaurem Natron behandelt.

Die Normalsäure sättigte vor dem Versuch 17,4 C. C. Zuckerkalk.
„ „ „ nach „ „ 8,2 „ „
Die Differenz 9,2 beträgt 0,056 Grm. oder 1,22 p. Mill. Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Fl. 4 Grm. Harn gaben 0,0122 Grm. oder 3,06 p. Mill. Stickstoff.

Dieser Harn enthält weit mehr Ammoniak als der Pferde-, Kuh- und Kameelharn.

Der Elephant des *Jardin des Plantes* war mit Heu und Möhren gefüttert worden.

Der grössere Ammoniakgehalt rührt vielleicht davon her, dass, da der Elephant nicht in ein untergesetztes Gefäss harnen wollte, man genöthigt war, die Gosse zu verstopfen, und des Morgens den während der Nacht gelassenen Harn aufzufangen. Es war dies Ende April und es wäre möglich, dass der Harn schon eine geringe Veränderung erlitten hätte. In jedem Fall war der Harn mit dem Boden des Stalles in Berührung gewesen und deshalb von veränderten organischen Substanzen nicht frei.

Harn eines männlichen Rhinozeros. Im Augenblicke des Lassens sehr trübe. Durch Filtriren von der suspendirt darin befindlichen erdigen Substanz befreit, war derselbe vollkommen hell, röthlichgelb gefärbt, ohne besondern Geruch, alkalisch und brauste mit Säuren auf. Kalkhydrat entwickelte Ammoniak. Das Rhinozeros war mit Reis und Möhren gefüttert worden.

Funfzig Grm. Harn wurden mit 5 Grm. kohlensaurem Natron behandelt.

Die Normalsäure sättigte vor dem Versuche 17,4 C. C. Zuckerkalk.
„ „ „ nach „ „ 10,8 „ „
Die Differenz 6,6 entspricht 0,040 Grm. oder 0,80 p. Mill. Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Fl. 4 Grm. Harn gaben 0,0204 Grm. oder 5,11 p. Mill. Stickstoff.
Tr. 4 Grm. „ „ 0,0185 Grm. „ 4,62 „ „

Kaninchenharn. 8 Grm. wurden mit kohlensaurem Natron behandelt.

Die Normalsäure sättigte vor dem Versuche 16,5 C. C. Zuckerkalk.
„ „ „ nach „ „ 16,5 „ „

Ein in das Leitungsrohr gebrachtes Stückchen rothes Lack-

muspapier wurde nicht gebläut. Dieser Harn enthielt kein Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Kaninchenharn. 11 Grm. wurden mit kohlensaurem Natron behandelt.

Die Normalsäure sättigte vor dem Versuche 17,7 C. C. Zuckerkalk.
" " " nach " " 16,65 " "
Die Differenz 0,05 entspricht
0,00031 oder 0,03 p. Mill. Ammoniak.

Bestimmung des Stickstoffs.

Fl. 4 Grm. Harn gaben 0,0316 Grm. oder 7,90 p. Mill. Stickstoff.
Tr. 4 Grm. " " 0,0319 Grm. " 7,97 " "

Schlangenharn. Der untersuchte Harn rührte von einer der grossen Schlangen aus der Menagerie des *Jardin des Plantes* her. Der Harn war homogen, gelblich weiss und teigartig. Der Geruch war weder ammoniakalisch, noch widrig, Kali entwickelte Ammoniak. Die Schlangen werden im *Jardin des Plantes* mit Pferdefleisch und krepirten Kaninchen gefüttert. Eine der grössten Schlangen hatte in einem Jahre 22 Kilogrm. Fleisch in 61 Mahlzeiten verzehrt.

Sieben Grm. Harn wurden mit Kali im Wasserbade bei 45—50° Temperatur behandelt.

Die Normalsäure sättigte vor dem Versuche 17,5 C. C. Zuckerkalk.
" " " nach " " 7,6 " "
Die Differenz 10,0 entspricht
0,0604 Grm. oder 8,57 p. Mill. Ammoniak.

Die nach dem Austrocknen im Ballon zurückgebliebene Masse wurde mit Wasser behandelt, in welchem sie sich mit Ausnahme einer kleinen Menge erdiger Substanz löste. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurden 3,02 Grm. trockene Harnsäure abgeschieden, die beim Einäschern keinen Rückstand hinterliessen. In den Waschwässern waren 0,24 Grm. Säure enthalten. Die Menge der Harnsäure beläuft sich demnach im Ganzen auf 3,26 Grm. oder 46,3 p. C. Eine Stickstoffbestimmung in den Waschwässern ergab 0,73 Grm. Ammoniak oder 1 p. C. vom Harne.

Der Schlangenharn hinterliess nach dem Verbrennen eine

Asche, die wesentlich aus phosphorsaurer Kalk- und Talkerde, aus kohlensaurem Kalk, aus kohlensaurer Talkerde und Alkalisalzen bestand.

Der Schlangenharn besteht demnach in 1000 Theilen aus:

Harnsäure	46,3
Ammoniak	0,9
Nicht flüchtigen Salzen	5,6
Gelbem Fett	0,2
Eiweissartigen Substanzen	1,0
Wasser und Verlust	46,0
	100,0

Die fette Substanz wurde vermittelst Aether abgeschieden. Harnstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Durch die eiweissartige Substanz erhielt der Harn wahrscheinlich seine gelbe Farbe und die Eigenschaft zu faulen, indem die erstere als Ferment wirkte. Lässt man den Schlangenharn in einem verschlossenen Gefässe stehen, so entwickelt sich sehr bald ein starker Ammoniakgeruch, weshalb einige Beobachter den Schlangenharn fast ganz aus saurem harnsaurem Ammoniak bestehend betrachten.

Aus den vorstehenden Untersuchungen folgt, dass das Ammoniak in dem Harn im Augenblick seiner Ausscheidung nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. In dem alkalisch reagirenden Harn der Kräuterfresser, in welchem das Ammoniak nothwendigerweise als kohlensaures enthalten sein muss, ist seine Menge im Allgemeinen noch geringer, als in dem sauer reagirenden Harn.

Zum Beschluss glaubte ich das Verhältniss zwischen der Gesammtmenge des Stickstoffs eines jeden Harns und des durch die Analyse gefundenen Ammoniaks nachweisen zu müssen. Diese Vergleichung ist um so nothwendiger, als, da die Menge der fixen Bestandtheile im Harn sehr veränderlich ist, es vorkommen könnte, dass das Alkali nicht in so geringer Quantität vorhanden zu sein schiene, wenn man statt mit der Flüssigkeit, es mit den darin gelösten stickstoffhaltigen Substanzen vergliche.

Harn	In 1000 Theilen. Stickst.	In 1000 Theilen. Ammoniak.	Ammoniak, bezogen auf 100 Th. Stickst. des Harns.	Bemerkungen.
eines Kindes v. 8 Mon.	3,20	0,34	10,6	Morgenharn
„ „ „ 8 Jahr.	6,94	0,28	4,0	do.
„ Mannes „ 20 „	16,04	1,14	7,1	do.
„ „ „ 46 „	18,40	1,40	7,6	do.
„ „ „ 46 „	15,70	1,27	8,1	Dens. Tag, eine Stunde n. dem Frühst. gelassen.

Harn	In 1000 Theilen, Stickst.	Ammoniak.	Ammoniak, bezogen auf 100Th.Stickst. des Harns.	Bemerkungen.
eines Mannes v. 46 Jahr.	12,20	0,74	6,1	Eine Stund. n. d. Frühst. gel.
einer diabetischen Frau	10,20	1,35	13,2	Morgenharn.
eines Mannes v. 25 Jahr.	5,85	0,42	7,2	do.
„ „ „ 17 „	19,44	1,66	8,5	do.
Kuhharn	13,30	0,06	0,5	do.
Kuhharn	18,10	0,10	0,6	do.
Kuhharn	15,14	0,09	0,6	do.
Pferdeharn	16,25	0,00	0,0	
Pferdeharn	12,04	0,04	0,3	
Pferdeharn	17,31	Spuren	0,0	
Kameelharn	28,84	0,04	0,1	
Elephantenharn	3,06	1,12(?)	36,6	Harn, während d. Nacht gelassen.
Rhinozerosharn	5,11	0,80	15,7	Morgenharn.
Kaninchenharn	6,89	1,15	2,2	
Kaninchenharn	5,00	0,00	0,0	
Kaninchenharn	7,94	0,03	0,4	
Schlangenharn	162,44	8,57	5,3	

Die so geringe Menge des in dem frischen Harne der Herbivoren enthaltenen kohlensauren Ammoniaks erklärt, weshalb kein merklicher Unterschied in dem Stickstoff der Ausleerungen dieser Thiere, sowohl vor als nach dem Austrocknen im Wasserbade, gefunden wird. Beim Trocknen von Taubenexcrementen fand ich nicht die geringste Menge von Ammoniak, und in der letzten Zeit noch, beim Trocknen von Schlangenexcrementen. Ich fand häufig, dass, wenn man mit unveränderten Substanzen operirt, der Verlust an Ammoniak so gering ist, dass derselbe vernachlässigt werden kann.

Ich hebe diesen Punkt besonders hervor, weil Millon behauptet, dass beim Abdampfen des Harnes, selbst im Wasserbade, sich die Constitution dieser Flüssigkeit so verändert, dass dieselbe von 10—50 p. C. des darin enthaltenen Stickstoffs verliert. Der Verlust betrug bisweilen 17 und 29 p.C., niemals aber unter 10. Die von Millon erhaltenen Resultate waren folgende*):

	Stickstoff In 1000 Th. Harn. Normalharn.	Im getrockn. Zustande.	Bemerkungen.
Menschenharn, sehr sauer	16,3	14,6	Bis zur Syropsconsistenz abgedampft.
Menschenharn, sauer	14,2	11,8	Im Wasserbade abged.
Kaninchenharn	6,0	4,8	Bis z. Hälfte abgedampft.
Kaninchenharn	4,9	3,5	Bis z. e. Drittel abged.
Kaninchenharn	1,7	0,85	Bis z. Trockne verdampft.

*) *Études des Chimie organique en vue des applications physiologiques et médicales. Lille, 1849.*

Im Laufe meiner Untersuchungen habe ich die verschiedenen Harnarten entweder in Natur oder nach dem Abdampfen bis zur Trockne, d. h. nach dem Ueberführen in den Zustand analysirt, in welchem sie, wenn Millon's Behauptungen richtig wären, den meisten Stickstoff verloren haben müssten. Die von mir mit dem Normalharn vorgenommenen Analysen sind in dem Texte mit Fl., die mit trocknem Harn angestellten mit Tr. bezeichnet worden.

Ich erhielt den trocknen Rückstand, indem ich den Harn in einem aus sehr dünnem Metallblech gearbeiteten weiten Nachen den Dämpfen siedenden Wassers aussetzte. Das Abdampfen war in sehr kurzer Zeit beendigt. Der Nachen wurde darauf so gerollt, dass er bequem mit der anhängenden Substanz in eine Verbrennungsröhre eingeführt werden konnte.

Meine Analysen gaben mir Resultate, die von denen Millon's ganz und gar verschieden sind. Es geht aus denselben hervor, dass, wenn das Abdampfen des Harnes im Wasserbade und mit einer kleinen Menge Substanz geschieht, die Constitution des Harnes nicht verändert wird.

Der einzige Verlust an Stickstoff, den in der That der alkalisch reagirende Harn der Herbivoren unter diesen Umständen erleiden muss, findet in Folge einer Entwickelung von kohlensaurem Ammoniak statt. In den meisten Fällen ist aber dieser Verlust zu gering, dass er durch die Analyse nicht nachgewiesen werden kann. Zur Vergleichung habe ich in folgender Tabelle die in dem Normalharn gefundene Stickstoffmenge mit der des getrockneten Rückstandes desselben Harnes zusammengestellt.

	Stickstoff in 1000 Th. des analysirten Harnes	
	Normalharn.	Getrockn. Rückstand.
Harn eines Kindes von 8 Monaten	3,20	3,20
Harn eines Kindes von 8 Jahren	6,98	6,89
Harn eines Mannes von 20 Jahren	10,38	10,13
„ „ „ „ 46 Jahren	12,20	12,20
Kuhharn	15,15	15,03
Derselbe	15,21	15,17
Pferdeharn	12,08	12,01
Pferdeharn	17,28	17,34
Pferdemist	3,10	3,40
Kameelharn	28,80	28,38
Rhinozerosharn	5,11	4,62
Kaninchenharn	7,08	6,70
Kaninchenharn	5,00	5,00
Kaninchenharn	7,90	7,97

XXXVII.

Ueber das Vorkommen des Arseniks im Pflanzenreiche.

Von

W. Stein,

Prof. an der techn. Bildungsanstalt in Dresden.

(Aus dem polytechn. Centralblatt vom Verfasser mitgetheilt.)

Die Auffindung des Arseniks war, ehe man sich des Arsenikwasserstoffs zur Erkennung desselben bediente, so umständlich, dass sie nur auf solche Fälle beschränkt blieb, wo besondere Veranlassung gegeben war, die Gegenwart dieses Stoffes vorauszusetzen, wie unter anderm in Criminalfällen; oder wo grössere Mengen, namentlich wenn sie ohne gleichzeitige Beimischung von Metallen aus der Arsenikgruppe vorkamen, die Entdeckung begünstigten, wie unter andern in der Schwefelsäure und pharmaceutisch-chemischen Präparaten, in einigen französischen Kochsalzsorten*) u. dgl. mehr.

Nach der Bekanntmachung der Methode von Marsh, die wohl unbestritten als die empfindlichste aller Erkennungsmethoden betrachtet werden darf, wurden mit Leichtigkeit Spuren von Arsenik in vielen Stoffen nachgewiesen, in denen man ihn früher unbeachtet gelassen hatte. Dupasquier**) z. B. fand ihn in der Salzsäure in Form von Arsenchlorid, und glaubte, dass ein Arsenikgehalt der zur Darstellung verwendeten Schwefelsäure die Ursache davon sei. Dies ist möglich; wenn aber nach Latour in manchem französischen Kochsalze Arsenik vorkommt, so könnte dieser auch daraus in die Salzsäure übergegangen sein. Ich habe eine Probe Kochsalz von der Saline Dürrenberg geprüft und darin keinen Arsenik aufzufinden vermocht, ebensowenig in reiner käuflicher Salzsäure und von zwei Proben englischer Schwefelsäure von verschiedenen Bezugsorten war die eine arsenikhaltig, die andere dagegen frei.

---

*) Dingler's polytechn. Journ. XXXVIII., 235: Latour de Trée et Lefrançois.

**) Dingler, LXXXII., 153.

In dem bekannten Processe Lafarge zeigte Orfila, dass Arsenik in der Erde der Kirchhöfe vorkomme und nahm an, er rühre von der Ausdünstung vergifteter Leichen her. Die spätere Entdeckung Walchner's*) und die Beobachtungen vieler Anderen nach ihm, haben gelehrt, dass der Arsenik allenthalben in der Erde und selbst in den Quellen enthalten ist. Orfila**) hat aber auch, bei der erwähnten Arbeit, Arsenik in den Knochen von Thieren gefunden, welche nicht mit Arsenik vergiftet worden waren und daraus gefolgert, dass im thierischen Körper eine Spur von Arsenik als normaler Bestandtheil vorhanden sei.

Diese Beobachtung Orfila's ist von Devergie***) bestätigt, von mehreren Anderen dagegen als irrthümlich dargestellt worden. Steinberg****) unter Andern, hat Knochen von Menschen, von Carnivoren und Herbivoren, auch Zähne, Knorpel und Muskeln mit grosser Sorgfalt untersucht, ohne Arsenik finden zu können. Schnedermann und Knop†) haben sogar dasselbe negative Resultat erhalten, als sie die Knochen eines Schweines untersuchten, das ¾ Jahr lang auf der Silberhütte zu Andreasberg sich befunden hatte, wo die Arsenikausdünstungen fortwährend durch den Geruch wahrzunehmen sind. Ich selbst habe käufliche weissgebrannte Knochen untersucht, ohne, auch bei Anwendung grösserer Mengen derselben, bis jetzt Arsenik zu finden. Nichtsdestoweniger spricht das, was ich in dem Nachfolgenden mitzutheilen habe, dafür, dass der Arsenik ein Bestandtheil der Pflanzen sein und sogar in solchen vorkommen kann, die als tägliche Nahrungsmittel gebraucht werden. Wenn aber dies, wie ich beweisen zu können glaube, keinem Zweifel unterliegt, so muss mindestens die Möglichkeit des Vorkommens von Arsenik im thierischen Organismus zugegeben werden.

Schon vor ungefähr 10 Jahren war es mir aufgefallen, dass die Holzkohlen ††), deren ich mich bediente, wenn sie entzündet wurden, einen Arsenikgeruch verbreiteten. Diesen Geruch be-

---

*) Dingler, CIII, 227..

**) Pharmac. Centralblatt, 1839, 818.

***) A. a O. 1840.

****) Dies. Journ., XXV., 384.

†) Dies. Journ., XXXVI., 471.

††) Aus der Gegend von Okrilla bei Meissen.

obachtete ich, nachdem ich einmal darauf aufmerksam gemacht worden war, jedesmal, wenn ein Holzkohlenfeuer angemacht wurde. Damals hatte indessen die Annahme eines Arsenikgehaltes in den Holzkohlen so wenig Wahrscheinlichkeit für sich, es schien derselbe sogar, bei der Flüchtigkeit dieses Körpers überhaupt, so unmöglich, dass ich anfänglich immer noch eine Sinnestäuschung für möglich und es nicht einmal der Mühe werth hielt, Versuche zu seiner Ermittelung anzustellen. In dieser Idee wurde ich um so mehr bestärkt, da ich den Arsenikgeruch nie bemerken konnte, wenn die Kohlen sich in voller Glut befanden. Als nun Walchner im Jahre 1846 seine Entdeckung des Arseniks in der Ackererde u. s. w. bekannt machte, da konnte für mich kein Zweifel mehr darüber sein, dass mein Geruch mich nicht getäuscht hatte, und ich stellte sofort Versuche an, um den Arsenik in den Holzkohlen nachzuweisen. Ich verbrannte zu diesem Ende Holzkohlen in einer weiten Röhre von Eisenblech, die auf geeignete Weise mit einigen Woulf'schen Flaschen und einem Aspirator verbunden war. In der ersten Flasche befand sich Salpetersäure, in der zweiten salpetersaures Silberoxyd, um den Arsenik sowohl als Metall, wie als arsenige Säure oder Arsenikwasserstoffgas aufzunehmen, und während 6 Stunden wurde nun, nachdem die Kohlen in der weiten Röhre angezündet waren, Luft durch den Aspirator gesaugt; in den Flaschen aber war kein Arsenik aufzufinden. In einem zweiten Versuche verpuffte ich gepulverte Kohle mit Salpeter ohne ein günstigeres Resultat zu erlangen. Ich verzichtete hiernach auf die Erreichung meines Zieles und wurde auf diesen Gegenstand erst wieder zurückgeführt durch die Arbeit Chatin's über die allgemeine Verbreitung des Jods, und die von Malaguti, Durocher und Sarzeau über die des Silbers und Kupfers.

Da ich bei meinen früheren Versuchen weder in den flüchtigen Verbrennungsproducten noch durch Verpuffen geringerer Mengen von Kohle den Arsenik zu constatiren vermocht hatte, so kam ich auf den Gedanken, ihn jetzt in der Asche zu suchen, die ich in grösserer Menge anwenden konnte, in der er auch enthalten sein musste, wenn während des Verbrennens die gebildete arsenige oder Arseniksäure sich mit den basischen Oxyden der Asche verbunden hatte. Ich nahm demgemäss 1) circa 100 Grm.

Asche, rührte dieselbe mit möglichst wenig distillirtem Wasser und so viel rectificirter Schwefelsäure an, dass alle kohlensauren Salze gesättigt und ein Ueberschuss von Säure vorhanden war, und brachte diese Mischung, ohne sie zu filtriren, in eine Wasserstoffentwicklungsflasche. Das entwickelte Gas liess ich zuerst durch zwei kleine Flaschen gehen, welche rectificirte Schwefelsäure enthielten, und aus diesen gelangte es in eine lange, zur Spitze ausgezogene Röhre, welche in ihrem hintern Theile mit Baumwolle ausgefüllt war. Nachdem ich das Gas entzündet hatte, wurde die Röhre nur an einer Stelle, in der Nähe der Verjüngung, zum Glühen erhitzt. Sofort nach der Entzündung erschienen Spuren von Arsenik auf einer in die Flamme gehaltenen Porzellanschale und nach kurzer Zeit auch in der Spitze der Röhre. Die Menge war jedoch ausserordentlich gering.

2) Einen zweiten Versuch stellte ich mit circa 25 Grm. Wasser an und in diesem Falle war die Menge des Arseniks zu klein, als dass ich sie wahrnehmen konnte.

3) Ein dritter Versuch mit 150 Grm. Asche in ähnlicher Art wie der Versuch 1) angestellt, gab ein Resultat, welches von dem in 1) erhaltenen nicht merklich verschieden war.

4) Ein vierter Versuch wurde so angestellt, dass unter Anwendung von 100 Grm. Asche nach der Behandlung mit Wasser und Schwefelsäure, die saure Flüssigkeit vom Ungelösten abfiltrirt und allein in den Entwicklungsapparat gebracht wurde. Das Resultat lieferte eine geringere, doch noch erkennbare Menge Arsenik.

Wenn der Arsenik, wie die vorstehend beschriebenen Versuche unzweifelhaft beweisen, in den Holzkohlen enthalten war, so musste er auch in dem Holze selbst vorhanden sein. Ich verbrannte kiefernes Holz aus verschiedenen Holzhöfen von Dresden sehr sorgfältig, um die Asche ganz rein zu erhalten und nahm in zwei Versuchen, jedesmal ungefähr 100 Grm. Asche. In beiden Versuchen erhielt ich viel bedeutendere Mengen Arsenik als aus der Asche der Kohlen.

Die Erklärung, weshalb der Arsenikgeruch nur beim Anbrennen der Kohlen bemerkbar wird, kann auf zweierlei Weise gegeben werden: I) Ist er in den Kohlen im elementaren Zustande vorhanden, so verflüchtigt er sich als solcher nur so lange, als die basischen Oxyde der Kohle noch nicht blossge-

legt sind, sobald aber die Kohlen durch und durch glühen, werden auf ihrer Oberfläche basische Oxyde blossgelegt oder vielleicht auch erst durch Oxydation gebildet, welche den Arsenik in demselben Augenblicke, wo er oxydirt wird, binden. 2) Wäre er dagegen als arsenigsaures Salz gegenwärtig, so würde anzunehmen sein, dass zuerst durch das in den Kohlen vorhandene Wasserstoffgas (Kohlenoxydgas thuts nach Stammer's Versuchen auch) eine partielle Reduction und Verflüchtigung des Arseniks veranlasst wird, die Kohle selbst aber, nachdem die reducirenden Gase beim vollständigen Glühen der Kohlen nicht mehr vorhanden sind, nicht weiter auf das (basisch gewordene) Salz einwirke. Der Umstand, dass in der Holzasche mehr Arsenik vorhanden ist, als in der Asche der Kohlen, scheint für die erste Voraussetzung, sowie dafür zu sprechen, dass er auch schon im Holze zum grössten Theile im elementaren Zustande gegenwärtig sei. Wäre er als arsenigsaure (oder arseniksaure) Verbindung darin enthalten, so würde beim Verkohlen des Holzes der in 2) angenommene Fall eintreten, reducirende Gase würden eine partielle Desoxydation verursachen und ein basisches Salz zurücklassen, welches bein Entzünden der Kohle voraussichtlich gar keinen Arsenik im metallischen Znstande abgeben würde. Befindet er sich aber als Element in irgend einer organischen Verbindung, so wird beim Verkohlen der grösste Theil verflüchtigt und es bleibt davon nur Etwas und zwar nach Maassgabe der Zerstörung, welche die organische Verbindung erlitten hat, zurück; während beim Verbrennen des Holzes an der Luft der grösste Theil wie in 1) angenommen wurde, oxydirt und mit den basischen Oxyden verbunden wird. In jedem Falle lässt sich folgern, dass die flüchtigen Producte, welche bei der Verkohlung des Holzes entstehen, arsenikhaltig sein müssen. Im Holzessig ist er schon aufgefunden worden, doch wird er darin nur ausnahmsweise vorkommen können. Ich habe Versuche angestellt mit einem bei der Verkohlung des Holzes in Cylindern gewonnenen Holzessig, in dem ich ihn bis jetzt nicht habe entdecken können. Der meiste wird jedenfalls im Theer enthalten sein, weil er gewiss zum grössten Theil als Metall oder als Bestandtheil einer flüchtigen organischen Verbindung entweichen muss. Ebenso wird er auch im Glanzrusse und im gewöhnlichen Russe der Essen und Ofenröhren enthalten sein.

In der Asche der Steinkohlen aus dem Plauenschen Grunde habe ich ihn ebenfalls gefunden. Diese musste ich, um ein entscheidendes Resultat zu erhalten, längere Zeit mit einem Ueberschuss an Schwefelsäure digeriren, ehe ich sie in den Entwicklungsapparat brachte, und das Gas durch eine Bleizuckerlösung streichen lassen, um allen Sckwefelwasserstoff zu entfernen, weil sonst der Arsenik als Schwefelarsenik vermischt mit freiem Schwefel sich in der Röhre anlegte. Schon früher hat Villain*) angegeben, dass er in der Asche französischer Steinkohlen, sowie in dem Russe derselben Arsenik aufgefunden habe.

Nachdem ich mich von der Gegenwart des Arseniks im Holze überzeugt hatte, lag es nahe, denselben auch in andern Pflanzen zu suchen. Zuerst verbrannte ich Roggenstroh und fand bei ähnlicher Behandlung der Asche, wie sie eben ausführlich beschrieben worden ist, sehr deutliche Mengen von Arsenik. Dem Stroh ähnlich verhielt sich die Spreu, doch habe ich von den Körnern weder durch einfaches Einäschern, noch durch die Vermittelung von Salpeter eine Asche erhalten können, die sich arsenikhaltig erwiesen hätte. Im letzten Falle hatte ich $\frac{3}{4}$ Pfd. Gerstenmalz mit $\frac{1}{2}$ Pfd. Wasser unter Zusatz von 6 Lth. Salpeter gekocht, zur Trockniss abgedampft und geglüht, den Rückstand aber zu einem einzigen Versuch verwendet. In diesem einzigen Falle, unter den vielen von mir angestellten Versuchen, setzte die Flamme des entwickelten Wasserstoffgases, jedoch nur in den ersten Augenblicken der Entwickelung, nicht in der glühenden Röhre, sondern auf einer Porzellanschale schwarze Flecken ab, welche durch Chlorkalklösung nicht augenblicklich verschwanden, sondern wohl in die Kategorie derjenigen gehörten, von denen Danger und Flandin**) Erwähnung thun. Es ist dies um so bemerkenswerther, als gerade in diesem Falle die Verkohlung gewiss möglichst vollständig stattgefunden hatte, während sie bei den andern Versuchen mit Korn nicht in diesem Grade vollendet war. Das Fehlen (oder vielleicht besser das Vorhandensein in viel geringerer Menge) des Arseniks in den Körnern würde mit den Versuchen Chatins***)

*) Pharmac. Centralblatt, 1847, 271.
**) Pharmac. Centralblatt, 1841, 302.
***) Pharmac. Centralblatt, 1845, 347.

übereinstimmen, der bei Pflanzen, welche in absichtlich mit arseniger Säure vermischtem Erdreiche gezogen worden waren, den Arsenik zwar in allen Theilen, aber in geringerer Menge in den Samen und Früchten, als in den blattartigen Organen gefunden hatte. Mit den Resultaten dieser Versuche nicht ganz übereinstimmend sind die, welche Legrip *) ebenfalls mit solchen Pflanzen angestellt hat, die er in absichtlich vergifteter Erde gepflanzt hatte. Er giebt nämlich an, den Arsenik nur im Wurzelstock und den Wurzelblättern, nicht aber in den Stengelblättern, den Halmen, Aehren und dem Korne gefunden zu haben. Möglich, dass in diesem Falle der Arsenik in der That nicht über die Wurzelblätter hinaus in der Pflanze aufgestiegen war, möglich aber, auch, und dies möchte ich für das Wahrscheinlichere halten, dass zur Untersuchung zu geringe Mengen an Material genommen worden waren. Darin finden vielleicht auch die negativen Resultate eine Erklärung, welche Herberger**), Girardin***) u. A. erhielten, als sie Getreidepflanzen auf einen Gehalt an Arsenik prüften, deren Samen mit arseniger Säure gebeizt worden waren. Wenn auch zugegeben werden muss, dass die Menge des Arseniks, welcher beim Beizen vom Samen aufgenommen wird, zu gering ist, um in der daraus entstandenen Pflanze so leicht wieder gefunden zu werden, so möchte ich doch glauben, dass bei Anwendung grösserer Mengen von Material sich Spuren von Arsenik zu erkennen gegeben haben würden, da die Aufnahme des Arseniks durch die Pflanze, abgesehen von meinen Versuchen, durch die von Chatin und Legrip hinreichend constatirt ist.

Um zu sehen, ob die Aufnahme des Arseniks nur durch einzelne Genera oder Species erfolge, oder allgemeiner sei, habe ich noch ferner folgende Pflanzentheile untersucht.

1) Vom Kopfkohl (*brassica oleracea*) das sogenannte Haupt, befreit von den äusseren Blättern.

2) Von der weissen Rübe (*brassica rapa*) die Wurzeln und

3) Von den Kartoffeln die Knollen.

In Allen habe ich, bei Anwendung grösserer Aschenmengen,

*) Dingler's polytechn. Journal, XCVII., 389.

**) Pharmac. Centralblatt, 1846, 719.

***) A. a. O. 1847, 128.

die ich absichtlich stets ohne Beihülfe von Salpeter erzeugte, deutliche Spuren von Arsenik gefunden.

Wenn aber die Holzkohlen, deren ich mich hierbei bedienen musste, arsenikhaltig waren und beim Verbrennen Arsenik nachweisen lassen, so könnte man mir einwenden, dass durch diese der Arsenik in die verkohlten Substanzen gekommen sein könne. Dieser Einwand wird indessen dadurch widerlegt, dass auch die Asche des Strohs, die ich absichtlich durch Verbrennen des letztern in einem reinen Gefässe von Steinzeug, ohne Mitwirkung von Kohlen, hergestellt hatte, sich arsenikhaltig erwies, dass dagegen gerade das Korn, welches sehr lange durch Kohlenfeuer erhitzt worden war, keinen Arsenik enthielt. Ich habe übrigens durch wiederholte Versuche, indem ich das entwickelte Wasserstoffgas stundenlang durch eine rothglühende Glasröhre leitete, mich von der Reinheit meiner Reagentien überzeugt und überhaupt den Resultaten meiner Versuche nur dann Beweiskraft beigelegt, wenn der Arsenik sich in der Flamme durch eine Porcellanschale, unmittelbar nach dem Einbringen der präparirten Asche in den schon mit Wasserstoffgas erfüllten Apparat, und in der glühenden Röhre wenige Augenblicke nachher, erkennen liess. Ich habe ferner häufig durch den Geruch, immer aber durch die augenblickliche Löslichkeit in Chlorkalklösung *), sowie die Umwandlung in Schwefelarsenik mich davon überzeugt, dass die beobachteten Flecken in der That aus Arsenik bestanden. Ob dabei aber auch Antimon zugegen gewesen sei, was nicht unmöglich wäre, habe ich unerörtert lassen müssen, weil die Mengen, die ich erhielt, immer nur sehr gering waren.

Der nachfolgend beschriebene Versuch wird dies anschaulich machen können: eine Glasröhre, in welcher sich ein sehr deutlicher Ring von Arsenik gebildet hatte, wurde neben diesem abgeschnitten und das abgeschnittene, den Ring enthaltende Stück gewogen; das Gewicht betrug 0,44 Grm. Nachdem durch Chlorkalklösung der Arsenik entfernt, die Röhre aber ausgewaschen und getrocknet worden war, wurde sie wieder gewogen und zeigte nun kaum einen Gewichtsunterschied.

*) Die Lösung einer grössern Anzahl von Proben in Chlorkalk zersetzte ich durch reine Salzsäure und stellte daraus durch Schwefelwasserstoff Schwefelarsenik her, wodurch auch der leiseste Zweifel am sichersten entfernt wird.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen, obgleich ihre Zahl noch gering ist und durch viele andere vermehrt werden muss, scheint so viel mit Bestimmtheit hervorzugehen, dass das Vorkommen des Arseniks in den Pflanzen sich nicht auf eine Species, ein Genus, oder eine Familie beschränkt, wenn überhaupt die Bedingungen zur Aufnahme, d. h. das Vorhandensein von Arsenik in der Ackererde, gegeben sind. Es entsteht nur die Frage, ob diese Bedingungen blos in einzelnen Localitäten oder in mehr allgemeiner Weise als erfüllt angenommen werden dürfen. Wenn man berücksichtigt, dass durch die Beobachtungen Walchner's und vieler Anderen die allgemeine Verbreitung des Arseniks in den tertiären Erdschichten bewiesen ist, so wird man annehmen müssen, dass die Ackererde *in der Regel* Arsenik enthalte. Wenn ferner durch die direct angestellten Versuche von Chatin, Legrip u. A., sowie durch meine Beobachtungen, die Möglichkeit der Aufnahme des Arseniks durch die Pflanzen überhaupt dargelegt ist, so wird man auch nicht zweifeln, dass derselbe, wo er sich findet, in die Pflanzen übergeht und es steht deshalb zu erwarten, dass auch an anderen Orten die Untersuchung von Pflanzenaschen, bei Anwendung nicht zu geringer Mengen, seine Gegenwart darthun wird. Es liegt alsdann aber nahe, ihn auch in den thierischen Organismen vorauszusetzen, wenn er nicht, was kaum glaublich, ohne irgendwo eine Spur zurückzulassen, nur durch dieselben hindurchpassirt; in diesem Falle müsste er sich jedenfalls in der Asche der *Faeces* finden.

Sobald das Vorkommen des Arseniks in den Pflanzen nicht mehr bezweifelt werden kann, entsteht die zweite Frage, in welcher Form er sich in denselben befinde. Anfänglich schien mir die Beantwortung dieser Frage darum wichtig, weil ich glaubte, sie könne vielleicht darüber Aufschluss geben, weshalb der Arsenikgehalt der Nahrungsmittel keine nachtheilige Wirkung auf den Körper ausübe; nachdem ich jedoch gesehen hatte, dass in der äusserst geringen Menge des Arseniks allein schon die Erklärung gefunden werden könne, schien mir die Frage nur noch ein rein wissenschaftliches Interesse zu haben, namentlich auch rücksichtlich der Constatirung des Arseniks in gerichtlichen Fällen. Zwei Möglichkeiten können gedacht werden: entweder der Arsenik befindet sich in Form einer unorganischen Verbindung

in den Säften der Pflanzen gelöst, oder er ist Bestandtheil einer organischen Verbindung. Wäre das Erstere der Fall, so müsste er im Safte der Pflanzen auch ohne weiteres nachzuweisen sein. Ich kochte 2 Pfd. Weisskraut mit Wasser aus, presste die Flüssigkeit ab, dampfte sie bis auf ein geringes Volumen ein und brachte sie dann in den Gasentwickelungsapparat. Im Anfange fand ein allzustarkes Schäumen statt, nach einiger Zeit war es jedoch möglich, das entwickelte Gas zu prüfen, *welches keinen Arsenikgehalt zu erkennen gab.* Ich glaube zwar durchaus nicht, dass dieser einzelne Versuch die Frage zu entscheiden geeignet sei, allein die Antwort, die er giebt, wird unterstützt durch das schon oben bewährte Verhältniss des Arseniks im Holze und in den Kohlen.

Fortgesetzte und an verschiedenen Orten angestellte Versuche werden zeigen, ob der Arsenik allenthalben, ob er in allen Pflanzen ohne Ausnahme und in welcher Form er sich in denselben findet.

XXXVIII.

Ueber die quantitative Bestimmung der Oxalsäure und über die Trennung derselben von der Phosphorsäure.

Von

H. Rose.

(Ber. der Berl. Akad.)

Die Oxalsäure kann zwar aus den Auflösungen ihrer löslichen Salze als oxalsaure Kalkerde gefällt werden; da in dieser jedoch der Wassergehalt bei verschiedenen Temperaturen ein verschiedener ist, so pflegt man sie durchs Glühen in kohlensaure Kalkerde zu verwandeln, aus deren Gewicht man das der Oxalsäure bestimmen kann.

Unlösliche Verbindungen der Oxalsäure, wie z. B. oxalsaure Kalkerde, können durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron zersetzt werden, worauf man aus der

von der kohlensauren Kalkerde getrennten Flüssigkeit die Oxalsäure, nach Sättigung derselben mit einer Säure, als oxalsaure Kalkerde fällen kann.

Im Allgemeinen indessen lässt sich die Kalkerde genauer durch Oxalsäure als umgekehrt die Oxalsäure durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes niederschlagen und bestimmen; denn die oxalsaure Kalkerde hat eine Neigung, sich mit kleinen Mengen des fällenden Kalkerdesalzes zu verbinden.

Sicherer kann man die Oxalsäure in ihren in Wasser löslichen und unlöslichen Salzen bestimmen, wenn man durch sie Gold aus einer Goldchloridauflösung reducirt. Zugleich kann sie auf diese Weise ihrer Menge nach gefunden werden, wenn sie mit andern Säuren, namentlich mit Phosphorsäure, in Verbindungen enthalten ist, von welcher man sie sonst schwer trennen kann. Beide Säuren kommen aber zusammen im Guano vor.

Die Reduction des Goldes aus seiner Chloridauflösung geht leicht und schnell von statten, wenn die Auflösung der oxalsauren Verbindung keine oder nur wenig freie Chlorwasserstoffsäure enthält. Ist aber viel freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden, so kann in concentrirten Auflösungen selbst durch langes und anhaltendes Kochen gar kein Gold aus der Auflösung reducirt werden; es gelingt das erst, wenn das Ganze mit einer grossen Menge von Wasser verdünnt worden ist, aber auch dann geschieht die Reduction des Goldes vollständig erst nach langem Kochen. Weder Schwefelsäure noch Phosphorsäure äussern eine ähnliche Wirkung wie Chlorwasserstoffsäure, denn auch bei Anwesenheit ziemlich bedeutender Mengen jener Säuren erfolgt eine Reduction des Goldes durch Oxalsäure auch in concentrirten Lösungen, besonders wenn das Ganze bis zum Kochen erhitzt wird.

In auflöslichen Verbindungen, die Oxalsäure und Phosphorsäure enthalten, wird durch eine Natriumgoldchlorid-Auflösung die Oxalsäure bestimmt, dann durch Oxalsäure das überschüssig hinzugefügte Gold entfernt, und darauf die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen. — Die unlöslichen Verbindungen werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, in der mit vielem Wasser verdünnten Auflösung die Oxalsäure durch eine Natriumgoldchlorid-Auflösung bestimmt, dann durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssige Gold entfernt, und darauf die Phosphorsäure nach bekannten Methoden gefällt. War

sie an Kalkerde gebunden, so scheidet man dieselbe durch Schwefelsäure und Alkohol und fällt dann die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

XXXIX.
Ueber die Destillation des Quecksilbers vermittelst gespannter Wasserdämpfe.

Von

Violette.

(*Compt. rend.* ***XXXI*, *446.***)

Das neue Destillationsverfahren besteht darin, die zu destillirende Masse mit einem Strom Wasserdampf in Berührung zu bringen, der bis auf 350—400° erhitzt worden ist. Der Dampf wirkt zugleich theils vermöge der Wärme, theils rein mechanisch. Zuerst erhitzt derselbe das Metall bis zur beginnenden Destillation, darauf reisst er die Quecksilberdämpfe mit sich fort und erleichtert die Erneuerung derselben. Sie beschleunigt die Destillation ebenso, wie ein Luftstrom das Abdampfen des Wassers befördert; die mit Quecksilberdampf gesättigten Wasserdämpfe werden gemeinschaftlich in einem gewöhnlichen Kühlapparat verdichtet. Es findet durchaus kein Stossen statt und die Operation geht eben so ruhig vor sich, wie wenn man gewöhnliches Wasser destillirt.

Der zu den Versuchen dienende Apparat besteht 1) aus einer cylindrischen gusseisernen Retorte, welche das Gefäss mit dem Quecksilber enthält, 2) aus einem gusseisernen Schlangenrohr, das durch den Heerd geht; das Wasser circulirt in diesem Rohr, erhitzt sich darin bis zu der erforderlichen Temperatur, dringt in die Retorte ein, entweicht mit den Quecksilberdämpfen und condensirt sich mit denselben in dem Kühlapparate.

Der Verfasser giebt in einigen Tabellen die Resultate, die er bei einer Versuchsreihe bei der Destillation von reinem Quecksilber oder von Amalgam erhielt; er giebt darin die erforderliche

Menge Dmpf an und hebt besonders folgende Vortheile des neuen Verfahrens hervor:

1. *Die Leichtigkeit, mit welcher die Operation ausgeführt werden kann.* Man substituirt ganz einfach das Sieden und die Destillation des Wassers der schwierigen und gefährlichen Destillation des Quecksilbers. Das Feuer ist ausserordentlich leicht zu reguliren, man hat weder ein Zerbrechen des Apparates, noch eine bemerkbare Abnutzung der Retorte zu befürchten. Die Temperatur ist constant und genau bestimmt, und weit unter der gewöhnlich angewendeten Rothglühhitze

2. *Ersparniss an Arbeitskräften.* Ein einziger Arbeiter kann einen Destillationsapparat, der 1000 Kilogramme Amalgam enthält, dirigiren.

3. *Ersparniss an Brennmaterial* findet unbedingt statt, die Grösse derselben kann nur die Praxis geben; es kann kein überflüssiges Brennmaterial angewendet werden, da man nur diejenige Temperatur zu erreichen sucht, die zur Destillation des Quecksilbers erforderlich ist.

4. *Ersparniss an Quecksilber.* Bei der Destillation von 100 Kilogramm Silberamalgam verliert man, nach dem bisher angewendeten Verfahren, 2 Kilogramm Quecksilber. Es werden jährlich ungefähr 6 Millionen Kilogramm Silberamalgam destillirt; dadurch gehen verloren 120,000 Kilogramm Quecksilber von dem Werthe von mindestens einer Million Franken.

5. Bei dem neuen Verfahren findet kein Verlust von Quecksilber statt, da die Quecksilberdämpfe sich mit den Wasserdämpfen condensiren, und der Apparat lässt sich ohne Gefahr für die Gesundheit des Arbeiters öffnen.

XL.
Ueber die chemische Formel der Nitroprussidverbindungen*).

Von

John Kyd.

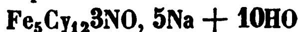
(Phil. Magaz. XXXVII, 289.)

(Im Auszuge.)

Kyd hegte Zweifel an der Richtigkeit der von Playfair aufgestellten Formel für die *Nitroprussidverbindungen* und suchte die wahre Formel durch die Analyse des leicht krystallisirenden Natronsalzes zu ermitteln. Das Natronsalz wurde aus dem unreinen durch Sättigen von kohlensaurem Natron mit Nitroferrocyanwasserstoffsäure erhaltenen Salze durch Fällen mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Zersetzen des Nitroprussidkupfers mittelst Aetznatron dargestellt. Behufs der Analyse wurde das Salz mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, das Eisen als Eisenoxyd, das Natron als schwefelsaures Salz bestimmt. Die Resultate der Analyse gaben in 100 Theilen im Mittel:

	Aequiv.	Theorie.	Gefunden.
Eisen	2	19,48	19,70
Natrium	2	15,98	15,42
Kohlenstoff	10	20,66	20,54
Wasserstoff	4	1,38	1,32
Stickstoff	6	28,93	29,35
Sauerstoff	5	13,77	13,66
		100,00	100,00

Playfair's complicirtere Formel



$$Fe_5Cy_{12}3NO, 5Na + 10HO$$

erfordert in 100 Theilen: 19,33 Eisen, 16,02 Natrium, 19,89 Kohlenstoff, 1,38 Wasserstoff und 29,00 Stickstoff. Es ist augenscheinlich, dass in Betracht des Natron- und Kohlenstoffgehalts die Analyse besser mit der Formel



$$Fe_2Cy_5NO, 2Na + 4\ HO$$

übereinstimmt.

---

*) Vergl. dies. Journ., L, 36.

XLI.

Ueber die Aetherbildung und über eine neue Classe von Aethern.

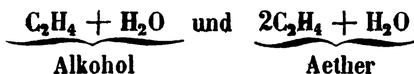
Von

Gustav Chancel.

(*Compt. rend. XXXI, 521*).

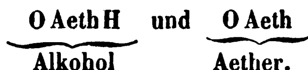
Die Veröffentlichung einer Abhandlung von Williamson*) über die Aetherbildung veranlasst mich, meine in Bezug auf denselben Gegenstand angestellten Versuche zu veröffentlichen, obgleich der Mangel an dem nothwendigsten Materiál mir bis jetzt noch nicht gestattet hat, diese Versuche zu vollenden. Ohne irgendwie eine Priorität beanspruchen zu wollen, will ich nur bemerken, dass wir beide, nämlich Williamson und ich, uns auf demselben Felde getroffen haben, und ohne etwas von einander zu wissen, obgleich auf sehr verschiedenem Wege zu gleichen Resultaten gekommen sind.

Diese Resultate bestätigen die Ansichten Gerhardt's über das Aequivalent des Alkohols und Aethers, nach welchen beide Körper durch Formeln mit gleichem Sauerstoffgehalte ausgedrückt werden müssen. Diese Formeln sind entweder $C_4H_{12}O_2$ und $C_8H_{20}O_2$ oder C_2H_6O und $C_4H_{10}O$. Diese Formeln unterstützen gleichfalls die Ideen Laurent's, nach welchen der Alkohol die Aethersäure des Wassers (*acide vinique de l'eau*) ist, der gewöhnliche Aether muss der neutrale Aether dieser Säure sein und den Kohlenstoff in zweierlei Form enthalten, wie aus den nachstehenden Formeln hervorgeht:



$$\underbrace{C_2H_4 + H_2O}_{\text{Alkohol}} \quad \text{und} \quad \underbrace{2C_2H_4 + H_2O}_{\text{Aether}}$$

oder

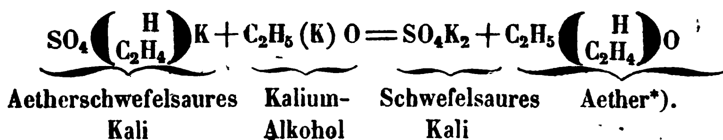


$$\underbrace{\text{O Aeth H}}_{\text{Alkohol}} \quad \text{und} \quad \underbrace{\text{O Aeth}}_{\text{Aether.}}$$

---

*) Compt. rend. des travaux de Chimie, 1850, 354.

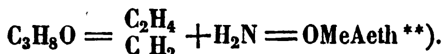
Ich liess bei gelinder Wärme in einer Retorte ein Gemenge von bei 80° im leeren Raume getrocknetem, ätherschwefelsaurem Kali und kalihaltigem Alkohol, durch die Einwirkung von Kalium auf absoluten Alkohol erhalten, einwirken. Ich erhielt eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des gewöhnlichen Aethers besitzt. Folgende Formel erklärt die Reaction:



$$SO_4\left(\begin{matrix}H\\C_2H_4\end{matrix}\right)K + C_2H_5(K)O = SO_4K_2 + C_2H_5\left(\begin{matrix}H\\C_2H_4\end{matrix}\right)O$$

Aetherschwefelsaures Kali — Kalium-Alkohol — Schwefelsaures Kali — Aether*).

Dieser Versuch führte zu dem Factum, dass ein Aequivalent Alkohol ein Aequivalent ölbildendes Gas aufnehmen, und dadurch in ein Aequivalent Aether übergehen kann. Ich stellte denselben Versuch mit holzätherschwefelsaurem Kali an, und erhielt einen Körper, der bei der Temperatur der umgebenden Luft (22°) gasförmig war, und vom Mangel an Eis nicht condensirt werden konnte. Ich fand, dass das so erhaltene Gas sich anzünden liess, sich nur sehr wenig in Wasser löste und einen eigenthümlichen Geruch besass; es war dies jedenfalls der gemischte Aether:



$$C_3H_8O = \begin{matrix}C_2H_4\\C\ H_2\end{matrix} + H_2N = OMeAeth\ ^{**}).$$

Die vorstehenden Resultate veranlassten mich natürlicherweise, ähnliche gemischte Aether mit den mehrbasischen Säuren darzustellen. Ich fing an mit der Kohlensäure und Oxalsäure und werde binnen Kurzem auch Versuche mit der Bernsteinsäure anstellen.

Durch Destillation von methyloxydkohlensaurem und methyloxydoxalsaurem Kali mit ätherschwefelsaurem Kali erhielt

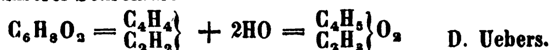
---

*) Nach unserer Schreibart:



$$KO(C_4H_5O,SO_3)SO_3 + C_4\left\{\begin{matrix}H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 = 2KO,SO_3 + 2C_4H_5O$$

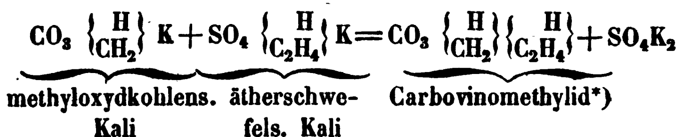
**) Nach unserer Schreibart:



$$C_6H_8O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_2H_2\end{matrix}\right\} + 2HO = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$$

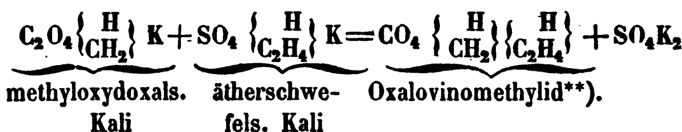
D. Uebers.

ich zwei neue Aether, welche der Aethyl- und Methylreihe angehören, ihre Bildung lässt sich auf folgende Weise erklären:



$$CO_3 \begin{Bmatrix} H \\ CH_2 \end{Bmatrix} K + SO_4 \begin{Bmatrix} H \\ C_2H_4 \end{Bmatrix} K = CO_3 \begin{Bmatrix} H \\ CH_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} H \\ C_2H_4 \end{Bmatrix} + SO_4K_2$$

methyloxydkohlens. Kali — ätherschwefels. Kali — Carbovinomethylid*)



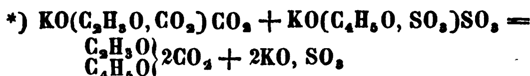
$$C_2O_4 \begin{Bmatrix} H \\ CH_2 \end{Bmatrix} K + SO_4 \begin{Bmatrix} H \\ C_2H_4 \end{Bmatrix} K = CO_4 \begin{Bmatrix} H \\ CH_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} H \\ C_2H_4 \end{Bmatrix} + SO_4K_2$$

methyloxydoxals. Kali — ätherschwefels. Kali — Oxalovinomethylid**).

Betrachtet man folgende Tabelle, so wird man in der That veranlasst mit Gerhardt, das Wasser und die Schwefelsäure, die Kohlensäure, die Oxalsäure u. s. w. als zweibasische Verbindungen zu betrachten, welche Theorie man auch zur Formulirung der Aetherarten anwenden möge:

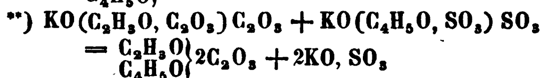
Wasser (acide hydrique)	OHH	Kohlensäure	CO_3HH
Kalihydrat	OKH	Saur. kohlens. Salz	CO_3KH
Alkohol	OAethH	Aetherkohlensäure	CO_3AethH
Kalium-Alkohol	OAethK	Aetherkohlens. Kali	CO_3KH
Aether	OAethAeth	Kohlensäureäther	$CO_3AethAeth$
Gemischte Aether	OAethMe	Gemischte Aether	$CO_3AethMe$
Kali	OKK	Kohlens. Kali	CO_3KK

*) $KO(C_2H_3O, CO_2)CO_2 + KO(C_4H_5O, SO_3)SO_3 =$



$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_4H_5O \end{Bmatrix} 2CO_2 + 2KO, SO_3$$

**) $KO(C_2H_3O, C_2O_3)C_2O_3 + KO(C_4H_5O, SO_3)SO_3$



$$= \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_4H_5O \end{Bmatrix} 2C_2O_3 + 2KO, SO_3$$

D. Uebersetzer.

XLII.

Analyse einer Verbindung von Chlornikel-Ammoniak mit salpetersaurem Nikeloxyd-Ammoniak.

Von

Robert Schwarz.

(Aus dem Märzhefte des Jahrganges 1850 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kais. Akademie z. Wien.)

Die Verbindung ist in schön azurblauen, ziemlich grossen Oktaedern krystallisirt, wird an der Luft etwas feucht, ohne aber zu zerfliessen und riecht schwach nach Ammoniak. — Die qualitative Analyse wies Nikel, Chlor, Ammoniak und Salpetersäure nach. — Auf Kohle verpufft das Salz; in der Glasröhre über seinen Smelzpunkt erhitzt, verliert es, nachdem es Wasser und Ammoniak entlassen, seine Salpetersäure als Untersalpetersäure mit einem heftigen Stoss. Seine Löslichkeit im Wasser ist ziemlich gross, aber die Lösung ist von ausgeschiedenem Nikeloxyd trübe. Durch Kochen wird ein grosser Theil des Nikeloxyds und des Ammoniaks abgeschieden.

Quantitativ wurde zuerst das Nikel als Nikeloxyd mit Kali gefällt, geglüht und gewogen. — In einer zweiten Portion wurde nach dem Ansäuren mit Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor, in einer dritten durch Platinchlorid das Ammoniak bestimmt.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspänen lieferte den Wasserstoffgehalt des Wassers und des Ammoniaks.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde so verfahren, dass eine bestimmte Menge des Salzes mit überschüssigem Barytwasser bis zur gänzlichen Vertreibung des Ammoniaks gekocht wurde; nachdem dann durch Kohlensäure der überschüssige Baryt entfernt war, wurde der nunmehr in der Flüssigkeit als Chlorbarium und salpetersaurer Baryt befindliche Baryt durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. — Die Menge des Chlors

der Verbindung war gekannt; es liess sich demnach die ihm entsprechende Menge Barium durch Rechnung finden und aus dem Reste von salpetersaurem Baryt die Salpetersäure ausmitteln. Der Sauerstoffgehalt ergab sich aus dem Verluste.

a) Bestimmung des Nikels 1,011 Subst. gaben 0,2211 Nikeloxyd,
b) „ „ Chlors 1,014 „ „ 0,105 Chlorsilber,
0,972 0,112 „
c) „ „ Ammoniaks 0,565 Subst. gaben 1,822 Platinsalmiak = 0,1144 Stickstoff,
d) Bestimmung des Wassers 0,545 Subst. gaben 0,317 Wssser,
e) „ „ Salpeters 1,107 „ „ 0,899 schwefels. Baryt.

In 100 Theilen:

		berechnet	gefunden
$6NO_5$	324,0	31,9	31,6
7Ni	206,5	20,3	20,1
Cl	35,5	3,5	2,8
15N	210,0	20,7	20,2
61H	61,0	6,0	6,4
22O	176,0	17,6	18,9
	1013,0	100,0	100,0

Literatur.

Die chemische Technologie fasslich dargestellt nach dem neuesten Standpunkte des Gewerbewesens und der Wissenschaft, zum Schul- und Selbstunterricht namentlich für Kameralisten, Gewerb- und Realschulen. Von Dr. Rudolf Wagner. Mit 146 in den Text eingedruckten Abbildungen. Leipzig, Verlag von O. Wigand. 1850.

Studien über die ätherischen Oele. Des chemischen Theiles erster Abschnitt. Besonderer Abdruck aus dem Journ. f. prakt. Pharmacie. Von G. H. Zeller. Landau. Buchdruckerei von J. Bauer. 8. 140 S.

Ergänzungen zu dem Handwörterbuch der Chemie und Physik. In Verbindung mit Mehreren herausgegeben von Dr. R. Wagner. Verlegt von M. Simion in Berlin. 1850.

Von dem Verleger auch mit dem Titel versehen:
Bericht über die neuesten Fortschritte in der Chemie, Physik und Mineralogie etc.

XLIII.
Ueber das Ozon.

Gedrängter Auszug des Thatsächlichen aus der „Denkschrift über das Ozon" von C. F. Schönbein, enthalten in der Festschrift zur Einweihung des Museums in Basel am 26. November 1849. Basel, Schweighauser'sche Universitäts-Buchdruckerei. 4.

Geschichtliche Bemerkungen.

Im Laufe des vergangenen Jahrzehntes beschäftigten mich vorzugsweise electro-chemische Gegenstände, bei welchen Arbeiten ich nicht selten Wasser und andere electrolytische Körper auf volta'schem Wege zu zerlegen hatte, und da es die angestellten Versuche jeweilen mit sich brachten, die ausgeschiedenen Wasserelemente nicht zu sammeln, sondern in die Luft gehen zu lassen, so war es dieser Umstand zunächst, der Veranlassung zur Entdeckung der Materie gab, welcher ich ihres Geruches halber den Namen Ozon beilegte.

Unter den oben erwähnten Umständen konnte ich nicht umhin im Laboratorium, namentlich in der Nähe der Wasser zersetzenden volta'schen Säule einen Geruch wahrzunehmen demjenigen vollkommen gleich, welcher beim Ausströmen der Electricität in die atmosphärische Luft zum Vorschein kommt. Die Beobachtung dieser sonderbaren Erscheinung, zusammen genommen mit der vollständigen Unwissenheit, in der wir uns damals noch über die Ursache des sogenannten electrischen Geruches befanden, bestimmten mich, der Sache eine ganz besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Später wurde es mir möglich, die volta'sche Wasserzersetzung nach einem bis dahin nicht gekannten Maassstabe zu bewerkstelligen und dadurch auch meinen Untersuchungen über

die Ursache des electrischen Geruchs eine grössere Ausdehnung zu geben. Schon 1840 suchte ich durch eine Reihe von mir ermittelter Thatsachen den Beweis zu liefern, dass der electrische oder Blitzgeruch von der gleichen Materie herrühre, welche bei der electrolytischen Wasserzersetzung an dem positiven Pole neben dem Sauerstoff zum Vorschein kommt.

Einige Jahre später gelang es mir, unabhängig von Funken- und volta'scher Electricität, auf rein chemischem Wege, d. h. mit Hülfe des Phosphors aus der atmosphärischen Luft Ozon in einer Menge zu erzeugen, die es mir gestattete, die physikalischen, chemischen und physiologischen Wirkungen dieses sonderbaren Körpers genauer, als bis dahin geschehen konnte, zu ermitteln.

Im Laufe des eben verflossenen Sommers wurden jedoch die umfangreichsten Versuche dieser Art, welche ich bis jetzt noch angestellt, im Laboratorium des neuen Museums ausgeführt und die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind es, welche den Gegenstand der vorliegenden Denkschrift bilden.

1. Ueber die chemische Natur des Ozons.

Meines Wissens sind in neuester Zeit über diesen Gegenstand nur zwei Ansichten geltend gemacht worden, die eine von de la Rive, Marignac und Berzelius, die andere von mir selbst.

Aus der Thatsache, dass in reinem und namentlich möglichst wasserfreiem Sauerstoff durch electrische Funken Ozon erzeugt wird, zogen die genannten Naturforscher den Schluss: Dieser Körper sei Sauerstoff von eigenthümlicher Beschaffenheit, eine sogenannte Allotropie des genannten Elementes. Aus Gründen, zu seiner Zeit in mehreren wissenschaftlichen Zeitschriften umständlich von mir entwickelt, trat ich dieser Ansicht entgegen und suchte wahrscheinlich zu machen, dass das Ozon eine eigenthümliche Oxydationstufe des Wasserstoffs sei.

Da das Ozon so leicht durch die Hitze zerstört wird und hierbei nach meinem Dafürhalten in Sauerstoff und Wasser zerfallen sollte, so glaubte ich in folgender Weise die Wasserstoffhaltigkeit jenes Körpers nachweisen zu können.

Ich ozonisirte mit Hülfe des Phosphors den Luftgehalt eines sechzig Liter fassenden Ballons bis zum Maximum, entfernte

hierauf Phosphor und Säure aus dem Gefäss, leitete die vorher noch mittelst Wassers gewaschene ozonisirte Luft durch eine 3′ lange, 1″ weite mit Vitriolöl behaftetem Bimstein angefüllte Röhre, der sich eine 18″ lange, enge und schwer schmelzbare Glasröhre anschloss, die selbst wieder in eine dritte 1′ lange, ½″ weite mit schwefelsäurehaltigem Bimstein gefüllte und genau abgewogene Röhre einmündete. Letztere stand mit einer 1′ langen, 1″ weiten Chlorcalciumröhre in Verbindung, an welche eine kleine rechtwinklig gebogene Röhre gefügt war. Wurde die zweite schwer schmelzbare Röhre nicht erhitzt, so roch die aus dem Apparat tretende Luft stark nach Ozon und liess man diese Luft durch die gebogene Röhre in jodkaliumkleisterhaltiges Wasser gehen, so färbte sich dasselbe augenblicklich tiefblau, zum Beweis, dass die ozonisirte Luft unverändert durch alle die Röhren gegangen.

Bei näherer Betrachtung der beschriebenen Vorrichtung sieht man leicht, dass die mit dem ozonhaltigen Ballon unmittelbar verbundene längste Röhre zum Trocknen der feuchten ozonisirten Luft, die nächstfolgende Röhre zur Erhitzung, d. h. Zerstörung des durchströmenden Ozons, die dritte Röhre zur Aufnahme des hierbei etwa zum Vorschein kommenden Wassers bestimmt war und die Chlorcalciumröhre (eigentlich zum Ueberfluss) dazu dienen sollte, das Eintreten von Feuchtigkeit aus der äusseren Luft in die dritte Röhre zu verhindern. Die letzte Röhre hat die aus dem Apparat tretende Luft in jodkaliumkleisterhaltiges Wasser zu führen, um an dessen Weissbleiben oder Bläuung sehen zu können, ob dieselbe ihren Ozongehalt vollständig verloren habe oder nicht. Wurde auch mehrere Stunden hindurch feuchte ozonisirte Luft durch die beschriebene Vorrichtung geleitet, so verursachte dies nicht die geringste Zunahme des Gewichtes der dritten Röhre, was den Beweis lieferte, dass die erste Röhre die durchgeströmte Luft möglichst vollkommen getrocknet und die dritte Röhre auch von keiner andern Seite her wägbare Mengen Wassers erhalten hatte.

Stellte ich den Versuch gerade so an, wie eben beschrieben worden, mit dem Unterschiede jedoch, dass die zweite enge Röhre unseres Apparats durch vier darunter gestellte lebhaft brennende Weingeistlampen ununterbrochen erhitzt und hierdurch alles durchströmende Ozon vollständig zerstört wurde (was aus

dem Weissbleiben des jodkaliumkleisterhaltigen Wassers, in welches man die durch den Apparat gegangene Luft leitete, leicht zu ersehen war), so konnte ich noch nicht die geringste Vermehrung des Gewichtes der dritten Röhre bemerken, nachdem 300 Liter Luft durch die Vorrichtung geströmt waren. Hieraus erhellt zunächst, dass keine nachweisbare Menge Wassers aus dem Ozon sich bildete, welches in 300 Liter bis zum Maximum ozonisirter Luft enthalten und durch Erhitzung vollständigst zerstört worden war. Was nun aber weiter aus diesem sonderbaren und ich gestehe offen, für mich gänzlich unerwarteten Ergebniss schliessen? So weit ich sehe, von dreierlei Sachen eine.

Entweder war die Menge des in den 300 Litern Luft enthaltenen Ozons unwägbar klein, in welchem Falle dies noch vielmehr die Menge des Wassers sein musste, welches bei der Erhitzung dieses Ozons möglicher Weise sich gebildet haben konnte.

Oder die Menge des in unserem Versuche zerstörten Ozons war zwar für sich gross genug, um noch gewogen werden zu können, dagegen die Menge des in ihm vorhandenen Wasserstoffes so klein, dass sie mit Sauerstoff keine wägbare Menge Wassers mehr zu erzeugen vermochte.

Oder aber das Ozon enthält gar keinen Wasserstoff und ist wirklich das, wofür es von de la Rive und Berzelius erklärt wurde, nämlich allotropificirter Sauerstoff.

Was die erste dieser Folgerungen betrifft, so muss ich auf die weiter unten erwähnte Thatsache verweisen, nach welcher der Ozongehalt eines sechzig Liter fassenden Ballons, dessen Luft bis zum Maximum ozonisirt worden, im Stande ist 100 Milligramme Silbersuperoxydes zu erzeugen. 300 Liter solcher Luft würden daher 500 Milligramme dieses Oxydes liefern, in welchen somit 65 Milligramme Sauerstoffs vorhanden wären. Da nun der Sauerstoffgehalt des mit Hülfe des Ozons aus Silber bereiteten Superoxydes von nichts Anderem als diesem Ozon herrühren kann, so folgt hieraus, dass in den 300 Litern der möglichst stark ozonisirten und bei meinem Versuche angewendeten Luft eine wägbare Menge Ozons vorhanden war, mag nun dieser Körper einfach oder zusammengesetzt sein.

Wäre das Ozon eine Verbindung mit dem gewöhnlichen Wasserstoffsuperoxyd isomer, und würde es, wie letztere Verbindung bei höherer Temperatur in Sauerstoff und Wasser zerfallen und $2HO_2$ und Ag bei ihrer Berührung in $2HO$ und AgO_2 sich umsetzen, so müsste der Ozongehalt unserer 300 Liter Luft, gemäss den vorhin gemachten Angaben, 138 Milligramme betragen und dieselben bei ihrer Erhitzung 73 Milligramme Wasser geliefert haben. Wie man leicht sieht, hätte diese Wassermenge von der dritten Röhre unseres Apparates aufgenommen werden sollen; wie aber bereits erwähnt, wurde das Gewicht dieser Röhre bei dem besprochenen Versuch um Nichts vermehrt, woraus folgt, dass bei demselben auch keine wägbare Menge Wassers sich bildete und somit das Ozon nicht HO_2 sein kann. Nehmen wir an, das Ozon sei HO_{10}, so setzen 65 Milligrm. Sauerstoffes 73 Milligramme Ozons in unserem Luftvolumen voraus, bei dereh Zersetzung in Sauerstoff und Wasser immer noch 8 Milligramme des Letzteren hätten entstehen müssen. Da aber das Gewicht der dritten Röhre selbst nicht einmal um diese kleine Grösse vermehrt wurde, so kann auch die gemachte Voraussetzung nicht richtig sein und wollte man das Ozon dennoch für ein Wasserstoffsuperoxyd ansehen, so müsste man darin eine so ungewöhnlich grosse Anzahl Sauerstoffatome mit einem Wasserstoffäquivalent verbunden annehmen, dass das mit 65 Milligramme Sauerstoffs vereinigte Wasser ein verschwindend kleines Gewicht hätte. Gründe der Analogie dürften aber das Bestehen eines derartigen Wasserstoffsuperoxyds sehr unwahrscheinlich machen.

Was in Beziehung auf die chemische Natur des Ozons einzig und allein als zweifellos angesehen werden kann, ist erstens dessen Sauerstoffhaltigkeit, welche durch seine ausgezeichneten Oxydationswirkungen (siehe weiter unten) zur Genüge bewiesen wird; zweitens, dass reiner Sauerstoff, sei er so oder anders dargestellt worden, bei seiner Behandlung mit Electricität Ozon liefert; drittens, dass bei der Electrolyse des Wassers an der positiven Electrode neben gewöhnlichem Sauerstoff auch Ozon erhalten wird unter Umständen, welche die Möglichkeit auszuschliessen scheinen, dass es ausser Sauerstoff und Wasserstoff noch ein anderes Element, z. B. Stickstoff, enthalte; viertens, dass das Ozon, welches bei der Einwirkung des Phosphors auf feuch-

ten verdünnten reinen Sauerstoff, oder auf feuchte Gasgemenge von Sauerstoff und Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff Sauerstoff und Kohlensäure unter den bekannten Umständen zum Vorschein kommt, völlig einerlei ist mit dem auf electrischen oder volta'schen Wege erzeugten Ozon.

Hat nun der oben angeführten Gründen halber die Annahme der Wasserstoffhaltigkeit des Ozons wenig Wahrscheinlichkeit für sich und werden überdies noch die beiden Thatsachen in Betracht gezogen, dass in chemisch reinem und möglichst wasserfreiem Sauerstoffgas durch electrische Funken Ozon hervorgerufen wird und verhältnissmässig grosse Mengen sorgfältigst getrockneter und durch Phosphor möglichst stark ozonisirter Luft bei ihrem bis zur völligen Ozonzerstörung gehenden Erhitzen keine wägbare Menge Wassers liefern, so gewinnt es allerdings den Anschein, als ob die de la Rive' und Berzelius'sche Ansicht Grund hätte, gemäss welcher das Ozon nur ein veränderter Sauerstoff und somit ein einfacher Körper wäre.

(Der Herr Verf. erklärt sich nun im Allgemeinen gegen diese Ansicht und schliesst mit den Worten:) Sollte das Ozon wirklich aus gewöhnlichem Sauerstoff entstehen können, ohne dass diesem Körper etwas Gewichtiges gegeben oder entzogen zu werden brauchte, so wäre dies die ausserordentlichste Thatsache, welche die neuere Chemie ermittelt hätte; denn sie würde uns mit einer chemischen Veränderungsfähigkeit einfacher luftförmiger Materien bekannt machen, welche uns bis jetzt als eine Unmöglichkeit hat erscheinen müssen. Wir wären gezwungen anzunehmen, dass unter dem Einflusse der Electricität, des Phosphors u. s. w. das gewöhnliche Sauerstoffgas, ohne irgend eine Gewichts- oder stoffliche Veränderung zu erleiden, in eine Materie verwandelt werden könnte, die zwar ebenfalls noch luftförmig ist, in vielen und wesentlichen Beziehungen aber von ihrem Mutterkörper ebenso stark sich unterscheidet, als nur immer zwei verschiedene Elemente in ihren Eigenschaften von einander abweichen können. Ich gestehe offen, dass mir eine solche Annahme zu ausserordentlich vorkommt, mit allen bekannten Thatsachen zu sehr im Widerspruch zu stehen scheint, als dass ich derselben beizutreten vermöchte und deshalb fühle ich mich auch nicht dazu berechtigt, irgend ein bestimmtes Urtheil über die chemische Natur des Ozons auszusprechen.

II. Ueber einige Oxydationswirkungen des Ozons.

Gleich beim Beginn meiner Untersuchungen über das Ozon fand ich, dass dasselbe durch eine Reihe oxydirbarer Materien und namentlich durch die meisten Metalle schon in der Kälte zerstört wird. Später ermittelte ich, dass die niedrigern Oxydationsstufen mancher dieser Körper mit Hülfe des Ozons in die höhern übergeführt werden, z. B. die ersten Oxyde des Kobalts, Nickels, Mangans, Bleis und Silbers in die Superoxyde dieser Metalle u. s. w. Ich fand ferner, dass aus den wässrigen Lösungen basischer Bleisalze und der gewöhnlichen Manganoxydulsalze durch Ozon Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd gefällt werden.

Diese Thatsachen machten es wahrscheinlich, dass auch manche Metalle selbst, in Berührung mit Ozon bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Maximum sich oxydiren würden und hierüber angestellte Versuche haben über die Richtigkeit dieser Vermuthung keinen Zweifel übrig gelassen. Einige mit Silber und Blei erhaltenen Ergebnisse theilte ich schon früher der hiesigen und schweizerischen naturforschenden Gesellschaft mit und da ich den Gegenstand seither weiter verfolgt habe, so stelle ich hier alle die auf ihn sich beziehenden und von mir ermittelten wichtigern Thatsachen zusammen.

1. Oxydation des Silbers.

Auf volta'schem Wege dargestelltes Silberpulver wird durch eine etwa 3′ lange und 4″ weite Glasröhre gleichförmig vertheilt und darüber längere Zeit möglichst stark ozonisirte Luft geleitet, nachdem diese vorerst durch Wasser und dann über Chlorcalcium oder schwefelsäurehaltigen Bimstein gegangen und somit von beigemengter Säure und Feuchtigkeit befreit ist. Ich ozonisire die zu einem solchen Zweck dienende Luft in grossen Ballonen bis zum Maximum und lasse zu diesem Behufe den Phosphor immer so lange in den Gefässen verweilen, bis ein in dieselben eingeführter mit Jodkaliumkleister behafteter Papierstreifen augenblicklich blauschwarz sich färbt.

Bei einer Temperatur von 18—20° und Anwendung zwei Zoll langer Phosphorstücke, die zur Hälfte in Wasser tauchen, sind etwa acht Stunden nöthig, um die Luft eines sechszig Liter

fassenden Ballons bis zu dem bezeichneten Grade zu ozonisiren. Um ohne Unterbrechung derartige Luft über Silber strömen lassen zu können, benutze ich acht Ballone der angegebenen Grösse, von denen jeder, nachdem dessen ozonisirte Luft über das Silber getrieben ist, sofort sein Phosphorstück wieder erhält zum Behufe der Erzeugung neuen Ozons.

Wer in etwas grösserem Maassstabe mit diesem Körper Versuche anstellen will, dem rathe ich die Anwendung der erwähnten Methode der Ozonbereitung an, von der mich eine vieljährige Erfahrung überzeugt hat, dass sie immer noch die beste ist, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben und der volta'schen Erzeugungsweise sowohl als derjenigen weit vorgezogen zu werden verdient, welche darin besteht, feuchte Luft über Phosphor strömen zu lassen. Um sich jedoch gegen mögliche Beschädigung sicher zu stellen, muss durchaus die Vorsicht beobachtet werden, während der Ozonbildung die Mündungen der Ballone nur locker zu bedecken; denn ist der Luftgehalt der Gefässe einmal stark ozonisirt, so entzündet sich bisweilen der Phosphor in Folge seiner lebhaften durch das Ozon bewerkstelligten Oxydation und ist beim Eintreten eines solchen Falles die Oeffnung eines Ballons nur etwas dicht verschlossen, so wird derselbe mit grosser Gewalt zerschmettert, wie mir dies in frühern Zeiten zu wiederholten Malen geschehen.

Die ozonisirte Luft strömt nicht lange über das Silberpulver, ohne ihre oxydirende Wirkung durch die eintretende Färbung des Metalles zu äussern, welches erst bräunlich und nach und nach sammtschwarz wird. Wegen der verhältnissmässig kleinen Menge des in unserer Luft vorhandenen Ozons, wie auch des Umstandes halber, dass ein nicht ganz unmerklicher Theil dieses Ozons unverändert über das Silber wegströmt, wird es leicht begreiflich, dass die vollständige Oxydation selbst sehr kleiner Mengen des Metalles eine ziemlich lange Zeit erfordert. Um z. B. nur zwei Gramme Silbers vollständig zu oxydiren, war ein ununterbrochenes vierzehntägiges Strömen stark ozonisirter Luft über das Metall erforderlich. Kaum wird es der Bemerkung bedürfen, dass die das Silberpulver haltende Röhre jeweilen gedreht werden muss, um alle Metalltheilchen in Berührung mit dem strömenden Ozon zu bringen; ich darf aber nicht vergessen, hier ausdrücklich zu bemerken, dass feuchte, ozonisirte

Luft merklich rascher als die trockne oxydirend auf das Silber einwirkt. Um sicher zu sein, dass bei dem beschriebenen Versuche alles angewendete Silber oxydirt sei, bringt man eine kleine Menge besagter sammtschwarzer Materie erst mit verdünnter Salzsäure zusammen und fügt dann wässriges Ammoniak im Ueberschusse zu. Wird hierbei eine klare Flüssigkeit erhalten, d. h. verschwindet das schwarze Pulver ohne irgend einen Rückstand zu lassen, so findet sich in demselben aus leicht einsehbaren Gründen auch kein metallisches Silber mehr vor.

Bequemer und schneller wird die Oxydation des Silbers dadurch bewerkstelligt, dass man dieses Metall im unzertheilten Zustande der Einwirkung des Ozons aussetzt, ein Ergebniss, dessen man sich eigentlich nicht versehen sollte. Ich pflege reine Silberbleche von 6″ Länge, 1″ Breite und 1‴ Dicke an Platindrähten in möglichst stark ozonisirte, von Säure gereinigte und luftdicht verschlossene Ballone aufzuhängen und finde, dass ein solches Blech schon nach einer halben Stunde einen merklich schwarzen Anflug zeigt und nach vier bis fünf Stunden alles in dem Gefäss vorhandene Ozon zerstört hat. Wenn dies geschehen, so ist das Silber mit einer grauschwarzen Materie bedeckt, welche sich mit Hülfe eines Messers nicht selten in zolllangen dünnen Blättchen von der Breite des angewendeten Silberstückes leicht abschälen lässt. Sonderbarer Weise findet aber auch bisweilen unter anscheinend gleichen Umständen die Bildung der grauschwarzen Substanz am Silberblech so langsam statt, dass letzteres Tage lang im Ballon hängen kann, ohne das darin vorhandene Ozon gänzlich zu zerstören, in welchem Falle dann immer auch die Menge des erzeugten Oxydes geringer als sonst ausfällt und dieses nicht in Blättchen, sondern in Pulverform vom Metallblech sich ablösen lässt. Es verdient übrigens bemerkt zu werden, dass in einem solchen Falle die Oxydation des Metalles dadurch wieder beschleunigt wird, dass man dasselbe mit destillirtem Wasser befeuchtet.

Findet die Einwirkung des Ozons auf das Silber in erst erwähnter, d. h. rascher Weise statt, so erhalte ich von jedem Blech der vorhin angegebenen Grösse, das den Ozongehalt eines Ballons vollkommen erschöpft hat, durchschnittlich ein Decigramm besagter grauschwarzer Materie, woraus erhellt, dass man von derselben mit Hülfe einiger Silberbleche und Ballone

in wenigen Tagen schon merkliche Mengen erhalten kann. Nach der zuletzt angegebenen Methode habe ich mir davon im Laufe eines Monats mit aller Bequemlichkeit zehn Gramme bereitet.

Die Eigenschaften der in Rede stehenden Substanz sind folgende: sie ist sammtschwarz, wenn aus feinem Silberpulver erhalten; graulichschwarz, wenn aus Silberblech gewonnen; ohne krystallinisches Gefüge; anfänglich geschmacklos, bald aber auf der Zunge einen merklich starken Metallgeschmack entwickelnd; liefert mit Wasser geschüttelt eine Flüssigkeit, die ebenfalls metallisch schmeckt und schwach geröthetes Lackmuspapier ziemlich rasch bläut; braust mit Salzsäure übergossen heftig auf unter Entbindung von Chlorgas und Bildung blendend weissen Chlorsilbers. (Ueber die weitern chemischen Reactionen der Substanz wird in einem eigenen Aufsatz berichtet werden.)

Bei einer Temperatur, die noch weit unter der Glühhitze liegt, wird unsere schwarze Materie weiss, d. h. in metallisches Silber übergeführt, ohne irgend ein Spritzen und unter Entbindung eines farbe- und geruchlosen Gases, das in jeder Beziehung wie reines Sauerstoffgas sich verhält und in welchem namentlich auch nicht die geringste Spur von Untersalpetersäure nachgewiesen werden kann.

Da unsere Materie mir bei der Erhitzung als Mittel aus den Ergebnissen dreier Versuche 87$\frac{0}{0}$ metallischen Silbers lieferte, so darf man sie wohl als AgO_2 betrachten und annehmen, dass bei der Einwirkung des Ozons auf Silber das reine Superoxyd dieses Metalles gebildet werde. Meines Wissens ist AgO_2 bis jetzt noch nicht in vollkommener Reinheit erhalten worden; denn das bei der volta'schen Zersetzung einiger Silbersalzlösungen am positiven Pole sich absetzende Silbersuperoxyd enthält nach der Angabe einiger Chemiker immer noch entweder Salpetersäure oder Schwefelsäure, je nachdem zu seiner Darstellung Silbernitrat oder Sulfat angewendet worden.

Es fragt sich nun noch, ob das mit Ozon behandelte Silber anfänglich in das basische Oxyd verwandelt werde und aus diesem erst durch eine weiter gehende Einwirkung des Ozons das Superoxyd entstehe. Folgende Angabe scheint zu beweisen, dass das Metall auf einmal bis zum Maximum oxydirt werde. Hat man nur eben so lange Ozon über Silberpulver strömen lassen, bis dieses etwas gebräunt erscheint und befeuchtet man hierauf das-

selbe mit Salzsäure, so werden schon deutliche Spuren freien Chlors zum Vorschein kommen, was nicht der Fall sein würde, wenn das Silberpulver nicht bereits Superoxyd enthielte. Ein gleiches Ergebniss wird erhalten, wenn man Silberblech, in ozonisirter Luft aufgehangen, abschabt, so bald es merklich angelaufen ist. Das Geschabsel mit Salzsäure übergossen, verwandelt sich augenblicklich in Chlorsilber unter Entwickelung von Chlor.

2. Oxydation des Bleis.

Die Oxydationserscheinungen, welche sich an diesem Metalle im Ozon zeigen, sind denen des Silbers sehr ähnlich, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Lässt man über fein zertheiltes, auf volta'schem Wege dargestelltes und innerhalb einer Glasröhre ausgebreitetes Blei hinreichend lange ozonisirte Luft strömen, so verwandelt sich das Metall in eine braune Materie, welche mit Salzsäure übergossen, reichlich Chlorgas entbindet unter Bildung von Chlorblei, den Jodkaliumkleister und die frische Guajaktinctur tiefblau färbt (eine Wirkung, die weder das basische Bleioxyd, noch die Mennige, noch eine andere Bleiverbindung ausser dem Superoxyd hervorbringt), einen ausgezeichneten electromotorischen Charakter besitzt (demjenigen des Bleisuperoxydes gleich) und von Essigsäure und verdünnter reiner Salpetersäure unangegriffen bleibt, durch Untersalpetersäure oder schweflichte Säure aber rasch in Bleinitrat oder Sulfat verwandelt wird. Diese braune Materie kann somit nichts anderes als Bleisuperoxyd sein.

Auch das zusammenhängende Blei wird vom Ozon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lebhaft angegriffen. Hängt man Streifen frisch polirten Bleibleches in möglichst stark ozonisirter Luft auf, so laufen sie darin ziemlich rasch taubenhälsig an und überziehen sich bei längerer Einwirkung des Ozons mit einer braunen Hülle, die sich in jeder Beziehung wie Bleisuperoxyd verhält.

Wie vom Silber gilt auch vom Blei die Bemerkung, dass dieses Metall durch Ozon nicht erst in basisches, sondern unmittelbar in das Superoxyd verwandelt wird. Das einfachste Mittel, dies zu zeigen, besitzen wir in der frischen Guajaktinctur. Lässt man einen Streifen polirten Bleibleches eben nur so lange

in ozonisirter Luft verweilen, bis seine Oberfläche zu irisiren anfängt, und bringt man auf diese Oberfläche einige Tropfen der erwähnten Harzlösung, so färbt sich diese sofort blau, was nicht geschehen würde, wenn das Blei nur von basischem Oxyd oder Mennige umhüllt wäre.

Beifügen will ich hier noch die Angabe, dass ich mir die Mühe gegeben habe, auch einige Gramme Bleioxydhydrates vollständig in das braune Superoxyd dadurch überzuführen, dass ich über jenes hinreichend lange ozonisirte Luft strömen liess.

Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass wie Silber und Blei, so auch das metallische Mangan durch das Ozon unmittelbar in Superoxyd verwandelt würde. Dass das Arsenmetall in Berührung mit Ozon schnell zu Arsensäure sich oxydirt, habe ich schon anderswo bemerkt.

Mir vorbehaltend, meine Erfahrungen über das Verhalten anderer Metalle zum Ozon später mitzutheilen, will ich mich für jetzt auf die allgemeine Angabe beschränken, dass mit Ausnahme des Platins und Goldes die bekannteren schweren Metalle durch das Ozon schon in der Kälte bis zum Maximum oxydirt werden und hiebei der auffallende Umstand sich zeigt, dass unter allen von mir untersuchten Substanzen dieser Art das Silber die Oxydation am raschesten erleidet.

Hängt man z. B. frisch polirte Stäbchen oder Bleche von Silber, Blei, Zinn, Eisen und Zink gleichzeitig in möglichst stark ozonisirter Luft auf, so wird das Silber schon längst mit einer schwarzen Hülle Superoxydes überzogen sein, wenn die Oberfläche der übrigen Bleche noch vollkommenen Metallglanz zeigt. Wie bereits bemerkt, läuft allerdings auch das polirte Blei in ozonisirter Luft ziemlich rasch an, es scheint mir jedoch, als ob Silberblech ungleich schneller sich oxydire. Frisch geglättete Zinkstreifen mussten Tage lang in einer möglichst stark ozonisirten Luft verbleiben, bevor sich auf denselben eine wahrnehmbare Oxydschicht gebildet hatte, und eben so verhielten sich die Bleche der übrigen vorhin genannten Metalle. Mit Bezug auf das Ozon kann somit unter den schweren Metallen das Silber als eines der oxydirbarsten bezeichnet werden.

3. Oxydation des Stickstoffes und Nitrification.

Der Stickstoff in seinem ungebundenen Zustande gilt nicht

ohne guten Grund für den chemisch gleichgültigsten aller als einfach betrachteten Körper, da er mit keinem einzigen Elemente, nicht einmal mit dem so verbindungssüchtigen Sauerstoff auf eine unmittelbare Weise chemisch vergesellschaftet werden kann.

Dass aber der freie Stickstoff durch das Ozon unter gegebenen Umständen sich oxydiren lasse, habe ich schon vor längerer Zeit darzuthun gesucht (siehe unter anderem Poggendorffs Annalen Nr. 2, 1846) und nachstehende Mittheilungen, denke ich, werden frühere Angaben und Vermuthungen vollkommen bestätigen und das Stattfinden der Stickstoffoxydation ausser Zweifel stellen.

Bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchte atmosphärische Luft entsteht bekanntlich Ozon, welches theilweise in das umgebende Mittel sich zerstreut, theilweise den Phosphor oxydirt. Gleichzeitig wird aber auch eine kleine Menge Salpetersäure erzeugt, welche sich neben der sogenannten phosphatischen Säure in dem den Phosphor umspülenden Wasser löst.

Die Anwesenheit der Salpetersäure in der erwähnten Flüssigkeit lässt sich schon aus der Thatsache vermuthen, dass die schwach, aber noch deutlich durch Indigolösung gebläute phosphatische Säure langsamer in der Kälte, rascher bei der Siedhitze ihre Färbung verliert; die Anwesenheit der Salpetersäure geht aber mit Sicherheit aus folgenden Angaben hervor.

Es wurde eine merklich grosse Menge stark verdünnter und bei der Ozonerzeugung gelegentlich erhaltener phosphatischer Säure durch Kalkhydrat gesättigt; das Ganze geseihet, das Durchgelaufene auf einen kleinen Theil abgedampft und der rückständigen Flüssigkeit eine Lösung kohlensauren Kali's zugegossen, bis keine Trübung mehr stattfand. Die Flüssigkeit abermals filtrirt und noch weiter eingedampft, lieferte Krystalle von Kalisalpeter, deren Menge im Verhältniss zur Masse der verbrauchten Säure freilich äusserst unbedeutend ausfiel, wie man dies daraus abnehmen kann, dass von der phosphatischen Säure, aus mehreren Pfunden Phosphors entstanden, kaum zwei Gramme Salpeters erhalten wurden. Diese kleine Menge des gewonnenen Nitrates beweist indessen zur Genüge, dass während der Einwirkung des Phosphors auf ein feuchtes Gemenge von Stickstoff- und Sauerstoffgas neben der phosphatischen Säure und Ozon auch Salpetersäure gebildet wird.

Dass die beiden Bestandtheile der letztgenannten Säure aus dem besagten Gasgemenge, d. h. der atmosphärischen Luft, stammen, darüber dürfte wohl kein Zweifel walten: die Frage ist nur die: in welcher Weise die Salpetersäurebildung unter den angegebenen Umständen bewerkstelligt werde.

Annehmen, der Phosphor bewirke die chemische Vereinigung des atmosphärischen Stickstoffes mit dem Sauerstoff durch katalytischen Einfluss, hiesse die Sache eben so gut oder eben so wenig erklären, als dies die Behauptung thun würde: die Salpetersäure verdanke ihre Entstehung einer Art von chemischer Ansteckung, dem Umstande nämlich, dass der in langsamer Oxydation begriffene Phosphor auch den mit ihm in Berührung stehenden Stickstoff zur Sauerstoffaufnahme bestimme. Diese und ähnliche Erklärungsversuche halte ich für das, was sie eigentlich sind: nämlich für unwillkürliche und leicht verhüllte Bekenntnisse der Unwissenheit, in der wir uns über die wirkliche Ursache der zu erklärenden Erscheinungen befinden.

Was zunächst die langsame Oxydation betrifft, welche der Phosphor in feuchter atmosphärischer Luft erleidet, so ist guter Grund zu der Annahme vorhanden, dass dieselbe bewerkstelligt werde, nicht durch den gewöhnlichen Sauerstoff der Luft, sondern durch das Ozon, welches auf eine für uns noch völlig unerklärbare Weise unter dem Einflusse des Phosphors u. s. w. aus atmosphärischem Sauerstoff gebildet wird. Reiner, wenn auch noch so feuchter Sauerstoff von gewöhnlicher Dichtigkeit oxydirt den Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur nicht einmal spurenweise; erst wenn die Bedingungen zur Bildung des Ozons erfüllt sind und dieser Körper in Wirklichkeit auftritt, beginnt bei gewöhnlicher Temperatur die Säuerung und das Leuchten des Phosphors in der Dunkelheit. (Siehe in Poggendorffs Annalen meinen Aufsatz über die Erzeugung des Ozons aus reinem Sauerstoffgas.)

Wenn aber selbst der so leicht oxydirbare Phosphor nicht im Stande ist, mit dem gewöhnlichen Sauerstoff in der Kälte sich zu verbinden, um wie viel weniger dürfen wir erwarten, dass der Stickstoff unter solchen Umständen sich oxydire.

Durch eine Anzahl sicher ermittelter Thatsachen ist das ausgezeichnete Oxydationsvermögen des Ozons ausser allen Zweifel gestellt und gerade die oben beschriebene durch diesen Körper

bewerkstelligte Umwandlung des Silbers in Superoxyd legt hievon das beste Zeugniss ab. Bekanntlich hat weder trockener noch feuchter Sauerstoff diesem Metalle irgend etwas an, aber ohne dass es mit einem schon in Oxydation begriffenen Körper in Berührung gesetzt zu werden braucht, lässt sich derselbe durch Ozon allein in der Kälte bis zum Maximum oxydiren.

Wenn nun ein zur directen Oxydation so wenig geneigter Stoff wie das Silber dennoch mit dem Sauerstoff des Ozons sich chemisch vereinigen kann, so liegt die Vermuthung ganz nahe, dass unter geeigneten Umständen dies auch der Stickstoff zu thun und hierdurch in Salpetersäure sich umzuwandeln vermöge.

Meine Ansicht geht deshalb dahin, dass die in dem vorliegenden Falle gleichzeitig stattfindenden Oxydationen des Phosphors und Stickstoffs durchaus in keinem ursächlichen Verhältniss zu einander stehen, d. h. die Bildung der phosphatischen Säure und Salpetersäure von einander gänzlich unabhängige Oxydationswirkungen desjenigen Ozons sind, welches bei der Einwirkung des Phosphors auf atmosphärische Luft zum Vorschein kommt. Ich schreibe daher dem Phosphor keinen unmittelbaren und nur insofern einen Einfluss auf die erwähnte Salpetersäurebildung zu, als er die Erzeugung des Ozons verursacht.

Dass übrigens der ungebundene Stickstoff durch Ozon ohne alle Mithülfe des Phosphors zur Salptersäure oxydirt werden kann, wird aus nachstehenden Angaben zur Genüge erhellen und eben diese Thatsache ist es, welche ich als einen zuverlässigen Beweis für die Richtigkeit der Ansicht betrachte, die von mir so eben über die während der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft stattfindende Bildung der Salpetersäure entwickelt worden ist.

Ich brachte zwei Pfunde Kalkwassers in einen Ballon, nachdem dessen Luft erst möglichst stark ozonisirt und dann zu wiederholten Malen mit Wasser in der Absicht gewaschen worden war, aus ihr alle Säuretheilchen zu entfernen und schüttelte diese Flüssigkeit so lange mit dieser Luft zusammen, bis in letzterer kein Ozon mehr nachgewiesen werden konnte, eine Arbeit, die bei häufigem Schütteln im Laufe einer guten Stunde sich beendigen liess. Es wurde hierauf das gleiche Kalkwasser mit der ozonisirten und gewaschenen Luft eines zweiten, dritten Ballons u. s. w. behandelt und diese Operation so lange

fortgesetzt, bis die Flüssigkeit geröthetes Lackmuspapier nicht mehr zu bläuen vermochte. 24 Pfunde Kalkwassers in der angegebenen Weise neutral gemacht, wurden zum Behufe der Abtrennung des während der beschriebenen Operation gebildeten kohlensauren Kalkes filtrirt und bis auf etwa ein Pfund abgedampft. Dieser rückständigen Flüssigkeit fügte ich so lange gelöstes kohlensaures Kali zu, als hierdurch noch eine Trübung veranlasst wurde und dampfte sie nach abermaligem Durchseihen bis auf einige Unzen ein. Aus diesem Reste krystallisirten in der Kälte farbelose zolllange Spiesse heraus, welche sich leicht als Kalinitrat erkennen liessen und nahezu fünf Grm. wogen.

Da besagte 24 Pfunde Kalkwassers den Ozongehalt von 50 Ballonen erschöpften, deren jeder gegen 60 Liter fasst, so erhellt, dass etwa 3000 Liter ozonisirter Luft unsere fünf Grm. Salpeters, oder 2,673 Grm. wasserfrei gedachter Salpetersäure bildeten. Wenn auch die Menge der so erzeugten Säure klein erscheint im Verhältniss zu der hiefür verwendeten ozonisirten Luft, so ist sie doch schon eine merkliche, und eine einfache Rechnung zeigt, dass nur wenige Millionen Würfelfüsse solcher Luft zur Bildung eines Centners Salpeters erfordert würden.

Aus den angegebenen Thatsachen geht nun hervor, dass beim Schütteln des Kalkwassers mit ozonisirter atmosphärischer Luft salpetersaurer Kalk entsteht, und da dieses Salz nicht sich bildet bei gleicher Behandlung des Kalkwassers mit gewöhnlicher Luft, so folgt, dass das Ozon bei besagter Nitrification eine wesentliche Rolle spiele.

Und welches diese Rolle sei, darüber können wohl kaum verschiedene Meinungen herrschen. Unter dem Einfluss der prädisponirenden Verwandtschaft des kräftig basischen Kalkes wird der atmosphärische Stickstoff bestimmt, mit dem zur chemischen Vergesellschaftung ohnehin so stark geneigten Sauerstoffe des Ozons sich zu verbinden und Salpetersäure zu bilden, welche mit der vorhandenen Basis zu Kalksalpeter zusammentritt. Beifügen will ich hier noch die Bemerkung, dass auch geschlemmter und in Wasser vertheilter kohlensaurer Kalk beim Schütteln mit ozonisirter Luft Kalknitrat erzeugt, indessen ungleich viel langsamer, als dies das Kalkwasser thut. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass ausser dem Kalk auch noch andere in Wasser gelöste alkalische Basen mit ozonirter Luft

Nitrate erzeugen und in Bezug auf das Kali suchte ich dies schon vor vielen Jahren wahrscheinlich zu machen. Versuche im grösseren Maassstabe habe ich jedoch hierüber noch nicht angestellt, was aber später geschehen soll.

Der in der Geschichte der Chemie eben so wichtig gewordene als häufig angeführte Versuch Cavendish's, betreffend die Bildung der Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff unter der Mithülfe electrischer Funken und des Wassers oder einer alkalischen Basis, hängt, wie ich dies ebenfalls schon vor Jahren bemerkt habe, höchst wahrscheinlich innig zusammen mit der oben erwähnten Bildung der gleichen Säure. Bis jetzt hat man angenommen, dass durch die Electricität der gewöhnliche Sauerstoff unmittelbar mit dem Stickstoff zu Salpetersäure werde. Diese Meinung dürfte aber eben so irrig sein als die Annahme, dass der Phosphor eine solche Vereinigung der Luftelemente entweder durch katalytischen Einfluss oder chemische Ansteckung bewerkstellige. Auf eine für uns noch völlig unerklärbare Weise erzeugt die Electricität wie der Phosphor das Ozon aus gewöhnlichem Sauerstoff; findet sich nun in letzterem Gase auch Stickstoff vor, so wird dieser da, wo er mit eben entstehendem Ozon und Wasser oder einer alkalischen Basis zusammentrifft, zu Salpetersäure oxydirt.

Ebenso, denke ich, verhalte es sich mit der von Davy zuerst beobachteten Bildung der Salpetersäure am positiven Pole einer Säule, deren Strom durch Stickstoff haltiges Wasser geleitet wird. Das an besagtem Pol auftretende Ozon, dem im Wasser gelösten Stickstoff begegnend, oxydirt dieses Element zu Salpetersäure.

Wenn nun aus den oben mitgetheilten Angaben erhellt, dass Ozon in Berührung mit Stickstoff und Kalk ein Nitrat erzeugt; wenn es eine sicher ermittelte Thatsache ist, dass dieses Ozon beim Electrisiren sowohl des reinen Sauerstoffes als der atmosphärischen Luft zum Vorschein kommt; wenn ausser Zweifel steht, dass in dem uns umgebenden Luftmeer unaufhörlich electrische Entladungen lauterer und stillerer Art stattfinden und in Folge hievon neben einiger Salpetersäure auch Ozon erzeugt wird, so liegt, wie mir scheint, die Vermuthung nicht fern, dass dieses atmosphärische Ozon in Berührung mit Kalk und andern alkalischen Salzbasen ebenfalls Nitrate erzeugen werde

und somit die Salpetersäure, der in der Natur angetroffenen, salpetersauren Salze theilweise wenigstens aus den beiden Hauptbestandtheilen der atmosphärischen Luft entsprungen sei. Jeden Falls beweist der oben erwähnte Versuch, dass auf dem angegebenen Wege die Nitrification möglich ist und dieselbe stattfinden kann, ohne dass hierzu die Vermittlung des Ammoniaks erfordert wird.

XLIV.

Ueber die Anwendung des Wasserstoffs bei der Analyse von Mineralien.

Von

L. E. Rivot.

(*Ann. de Chim. et de Phys. XXX, 188.*)

Die reducirende Einwirkung des trocknen Wasserstoffgases bei mehr oder minder hoher Temperatur auf mehrere Metalloxyde lässt sich vortheilhaft zur Trennung dieser Oxyde von anderen fixen Basen anwenden, auf welche das Wasserstoffgas bei keiner Temperatur einwirkt. Den Versuchen, die bereits in dieser Hinsicht angestellt worden sind, kann ich noch einige Resultate analytischer Trennungen, mehrere Analysen, die nach der bisher gebräuchlichen Methode schwierig auszuführen waren, zufügen. Durch Anwendung des Wasserstoffgases ist es mir gelungen, das Eisenoxyd von den Erden, von der Thonerde, der Beryllerde und der Zirkonerde, das Eisenoxyd von dem Chromoxyd, das Zinnoxyd von der Kieselerde zu trennen.

Ich führe zuerst die Methode der Trennung und die dabei erhaltenen Resultate an, und gebe darauf das analytische Verfahren, dessen ich mich bei der Analyse des Chromeisensteins und des Zinnsteins bediente.

Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde.

Eisenoxyd und Thonerde. Die in verschiedenen Lehrbüchern der analytischen Chemie angegebene Trennungsmethode

besteht darin, das gewogene Gemenge beider Oxyde mit Kali zu behandeln, entweder auf trocknem Wege in einem Silbertiegel oder auf nassem Wege durch Auflösen in einer Säure, Trennung des Eisenoxydes und Auswaschen desselben mit siedendem Wasser. Dieses Verfahren ist langwierig und nicht sehr genau, wenn das angewandte Kali nicht vollkommen rein ist. Die Trennung der beiden Oxyde kommt sehr häufig bei der Analyse von Mineralsubstanzen und von Hüttenproducten vor; ich suchte deshalb nach einem Verfahren, das leichter auszuführen sei und bessere Resultate gäbe. Sehr genaue Resultate erhielt ich, als ich das gewogene Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde, das aus einer sauren Lösung durch Ammoniak gefällt worden war, in der lebhaften Rothglühhitze mit trocknem Wasserstoffgas behandelte, darauf in dem Wasserstoffgasstrome erkalten liess, und dann das Gemenge von Thonerde mit metallischem Eisen mit sehr verdünnter Salpetersäure in der Kälte behandelte. Das Eisen löst sich sehr leicht auf, während die längere Zeit hindurch geglühte Thonerde nicht angegriffen wird.

Es wird nur weniger Details bedürfen, um das ganze Verfahren zu verstehen.

Das Eisenoxyd und die Thonerde werden gemeinschaftlich durch Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird getrocknet und vom Filter getrennt; das Filter wird verbrannt und die Asche desselben mit den beiden Hydraten vereinigt und das Gemenge in einem Platintiegel geglüht. Das Gemenge wird darauf fein gerieben, genau gewogen und in einen vorher abtarirten Porcellannachen gebracht. Letzteren bringt man in eine horizontal liegende Porcellanröhre. An einem der beiden Enden der Porcellanröhre befindet sich ein ausgezogenes Glasrohr; durch das andere lässt man Wasserstoffgas einströmen, das durch ein Chlorcalciumrohr und durch ein Glas mit Schwefelsäure getrocknet worden ist.

Nachdem die Luft aus dem Apparat getrieben worden ist, erhitzt man allmählich die Porcellanröhre bis zum Rothglühen und unterhält diese Temperatur, so lange sich noch Wasser an den Wänden des Glases am Ende der Porcellanröhre absetzt. Bei allen meinen Versuchen brauchte ich höchstens eine Stunde, um die Reduction zu beendigen.

Man lässt darauf die Röhre unter fortwährendem Einströmen

von Wasserstoffgas erkalten. Nach dem Erkalten nimmt man den Nachen heraus und wägt ihn. Der Gewichtsverlust giebt die Menge des Sauerstoffs des Eisenoxydes an, aus welchem sich die Quantität des letzteren berechnen lässt. Es ist jedoch nicht rathsam, sich mit dieser Bestimmung zu begnügen, wenn die Thonerde in grosser Menge vorhanden ist, wenn man ferner nicht die Vorsicht gebraucht hat, den Wasserstoffgasstrom langsam gehen zu lassen, da im letzteren Falle ein wenig Thonerde durch das Wasserstoffgas fortgerissen sein könnte, der Gewichtsverlust daher den Eisenoxydgehalt zu hoch ausfallen lassen würde.

Das Gemenge von metallischem Eisen mit Thonerde wird ungefähr vier und zwanzig Stunden lang mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt. Man muss gewöhnliche reine Salpetersäure anwenden, die mindestens mit der dreissigfachen Menge Wasser verdünnt ist, oder besser noch, noch weit mehr verdünnte Säure, oder reines Wasser, und dazu von Zeit zu Zeit kleine Quantitäten Salpetersäure setzen, so dass eine sehr langsame Entwickelung von Wasserstoffgas stattfindet. Verfährt man auf diese Weise, so ist man gewiss, vollständig das Eisen aufzulösen die Thonerde aber nicht anzugreifen. Die Lösung des Eisens ist beendigt, wenn die Thonerde fast eine weisse Farbe angenommen hat.

Die Thonerde wird durch Abfiltriren getrennt; aus der salpetersauren Flüssigkeit, die man vorher erwärmt hat, um das Eisen in Eisenoxyd überzuführen, fällt man das Eisenoxyd durch Ammoniak.

Auf diese Weise kann man ein jedes der beiden Oxyde wägen.

Ist die Quantität der Thonerde eine sehr geringe, so erhält man schon ein sehr genaues Resultat, wenn man den Gewichtsverlust des in Wasserstoffgas erhitzten Gemenges als dem Sauerstoff des Eisenoxydes entsprechend betrachtet.

Ich analysirte folgende genau gewogenen Gemenge:

	I.	II.	III.
Thonerde	0,500	0,152	0,053
Eisenoxyd	0,500	0,427	0,526

Ich erhielt folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Gewichtsverluste im Wasserstoffgas	0,156	0,132	0,1616
entsprechend			
Eisenoxyd	0,510	0,431	0,527

Durch Wägen des durch verdünnte Salpetersäure getrennten Eisenoxydes und der Thonerde, erhielt ich:

	I.	II.	III.
Thonerde	0,492	0,148	0,052
Eisenoxyd	0,498	0,428	0,524.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Trennung der beiden Oxyde nach dem angegebenen Verfahren sehr genau ist, dass beide Oxyde genau durch directe Wägung des Eisenoxydes und Berechnen der Thonerde durch Differenz bestimmt werden können, dass endlich der durch Wasserstoffgas bewirkte Gewichtsverlust den Gehalt an Eisenoxyd etwas zu hoch angiebt, wenn die Quantität der Thonerde gross ist, dass das Resultat hingegen sehr genau ausfällt, wenn die Menge der Thonerde eine geringe ist.

Ich muss bemerken, dass, wenn man einen Strom Wasserstoffgas auf ein mechanisches Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd, anstatt auf ein Gemenge der beiden, durch Ammoniak gefällten Oxyde einwirken lässt, die Thonerde viel leichter durch den Gasstrom mit fortgerissen wird.

Um die Menge des Eisenoxyds aus dem durch Wasserstoffgas verursachten Gewichtsverlust zu berechnen, nahm ich für das Aequivalent des Eisens die ältere Zahl 339 an. Zu der Annahme dieser Zahl wurde ich durch zwei Versuche veranlasst, die mit der grössten Sorgfalt durch Reduction von einem Grm. Eisenoxyd vermittelst Wasserstoffgas ausgeführt worden waren.

Ich erhielt:

metallisches Eisen 0,6931 Grm. 0,6935 Grm.

Das Mittel aus diesen beiden Zahlen führt fast genau zur Zahl 339 für das Aequivalent des Eisens.

Trennung des Eisenoxyds von der Zirkonerde.

Eisenoxyd und Zirkonerde. Die Trennung dieser beiden Basen durch die reducirende Einwirkung des Wasserstoffes auf das Eisenoxyd, geschieht eben so genau und mit derselben Leich-

tigkeit, wie die des Eisenoxydes von der Thonerde. Das durch Wägen der Zirkonerde erhaltene Resultat ist genauer, weil diese Erde, minder schwer als die Thonerde, nicht leicht durch den Gasstrom mit fortgeführt wird. Es lässt sich aber auch hier sehr verdünnte Salpetersäure zur Lösung des metallischen Eisens anwenden, da geglühte Zirkonerde sich nicht in Säuren löst.

Ich analysirte folgendes Gemenge:

Eisenoxyd	0,660	Grm.
Zirkonerde	0,377	„

Die erhaltenen Resultate waren

Gewichtsverlust im Wasserstoff 0,205 Grm

entsprechend

Eisenoxyd 0,667 Grm.

Durch Wägen der Zirkonerde und des Eisenoxydes erhielt ich

Zirkonerde	0,375	Grm.
Eisenoxyd	0,668	„

Diese Zahlen beweisen, dass die Trennung der beiden Oxyde nach der angegebenen Methode sehr genau ist, und dass man die Zusammensetzung des Gemenges aus dem durch Wasserstoffgas verursachten Gewichtsverlust bestimmen kann, wenn man denselben gleich dem Sauerstoff des Eisenoxydes betrachtet.

Diese Trennungsmethode ist schneller und genauer als die bisher vorgeschlagenen.

Trennung des Eisenoxyds von der Beryllerde.

Beryllerde und Eisenoxyd. Diese Trennung mit denselben Vorsichtsmaassregeln wie die der Thonerde von dem Eisenoxyd ausgeführt, giebt eben so genaue Resultate. Die Beryllerde kann eben so wie die Thonerde von einem Gasstrome mit fortgerissen werden, wenn die Menge derselben bedeutend ist; man darf folglich bei überwiegender Menge von Beryllerde die Zusammensetzung des Gemenges nicht blos aus dem Gewichtsverluste bestimmmen. Das metallische Eisen muss in verdünnter Salpetersäure und in der Kälte aufgelöst werden. Die anzuwendende Säure darf nicht weniger als dreissig Theile Wasser auf einen Theil gewöhnliche reine Säure enthalten.

Ich analysirte folgende Gemenge:

Eisenoxyd	0,815	Grm.
Beryllerde	0,399	„

Ich erhielt folgende Zahlen.

Der Gewichtsverlust im Wasserstoffgas beträgt 0,249 Grm. und entspricht

Eisenoxyd 0,812 Grm.

Behandelt man darauf das Gemenge von metallischem Eisen und Beryllerde mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man:

Eisenoxyd	0,816	Grm.
Beryllerde	0,397	„

Mein Verfahren gelingt demnach auch bei der Trennung der Bittererde von dem Eisenoxyd.

Ueber die Trennung des Eisenoxyds von der Yttererde und Thorerde habe ich keine Versuche angestellt.

Die reducirende Einwirkung des Wasserstoffs auf die Oxydule des Kobalts und Nickels lässt sich auch zur Trennung dieser Oxyde von der Thonerde anwenden.

Wenn man eine saure Lösung, welche Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Thonerde enthält, mittelst Ammoniak fällt, so enthält die gefällte Thonerde eine gewisse Menge von Kobalt- und Nickeloxydul. Völlig rein lässt sich die Thonerde erhalten, wenn man den durch Ammoniak erzeugten Niederschlag glüht, ihn darauf mit trocknem Wasserstoffgas behandelt, und ihn zuletzt eben so wie das Gemenge des Eisens mit der Thonerde mit sehr verdünnter Salpetersäure in der Kälte behandelt, wodurch nur das Kobalt und das Nickel aufgelöst werden.

Trennung des Zinnoxydes von der Kieselerde.

Zinnoxyd und Kieselerde. Die reducirende Einwirkung des Wasserstoffgases auf das Zinnoxyd lässt sich vortheilhaft zur genauen Trennung des Zinnoxyds von der Kieselerde anwenden.

Ich verfahre dabei auf folgende Weise.

Ich bringe das Gemenge von Zinnoxyd und Kieselerde, das stark geglüht und nachher gewogen worden ist, in einem ebenfalls gewogenen Platinnachen in eine Porcellanröhre, genau auf dieselbe Weise wie bei dem oben beschriebenen Versuche. Der Wasserstoffgasstrom darf nur sehr langsam einströmen, damit die Kieselerde nicht mit fortgerissen werde, und die Hitze darf

nur bis zur dunkeln Rothgluth steigen. Die Reduction des Zinnoxyds geht sehr schnell vor sich. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome erscheint das Gemenge von metallischem Zinn und Kieselerde als ein graues Pulver, in welchem keine Metallkügelchen wahrzunehmen sind. Man wägt; der Gewichtsverlust giebt den Sauerstoff des Zinnoxyds, aus welchem sich annähernd die Zusammensetzung des Gemenges berechnen lässt. Da jedoch die Kieselerde zum Theil mit fortgerissen sein kann, so ist es vorzuziehen, das metallische Zinn in Königswasser zu lösen, die ungelöst zurückbleibende Kieselerde zu wiegen, und für den Fall, dass ihr Gewicht nicht genau mit derjenigen Quantität übereinstimmen sollte, die aus dem Gewichtsverlust berechnet worden ist, das Zinnoxyd aus der Lösung im Königswasser zu bestimmen. Der Process, der mir die günstigsten Resultate gab, ist folgender: ich sättige die Säure mit Ammoniak, setze eine hinreichende Menge Ammoniumsulfhydrat hinzu, um das Zinn vollständig zu lösen, zersetze das Sulfosalz des Zinnes vermittelst Chlorwasserstoffsäure und verwandle das gut ausgewaschene Schwefelzinn durch Rösten in Zinnoxyd.

Ich analysirte folgende Gemenge:

	I.	II.
Zinnoxyd	0,310 Grm.	0,500 Grm.
Kieselsäure	0,644 „	0,500 „

Der Gewichtsverlust betrug:

	I.	II.
	0,069	0,106

Berechnet man das Zinnoxyd nach diesen Zahlen, so findet man für diese Gemenge folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Zinnoxyd	0,324 Grm	0,509 Grm.
Kieselsäure	0,630 „	0,491 „

Diese Resultate sind keineswegs befriedigend.

Durch Behandeln des Gemenges mit Königswasser und Bestimmen des Zinnes nach der oben angegebenen Methode erhielt ich:

	I.	II.
Unlösliche Kieselsäure	0,636 Grm.	0,496 Grm.
Zinnoxyd	0,307 „	0,497 „

Diese Zahlen zeigen, dass die durch Berechnung erhaltenen irrigen Resultate ihren Grund darin hatten, dass eine kleine Menge Kieselerde durch den Gasstrom mit fortgerissen worden war. Für den Fall allein, dass die Menge der Kieselsäure sehr

gering ist; kann man den durch Fortreissen entstandenen Verlust vernachlässigen und den Gewichtsverlust nur als durch den Sauerstoff des Zinnoxyds veranlasst, betrachten. Ist aber die Menge der Kieselsäure grösser, so muss man stets das Zinn bestimmen, und die Kohlensäure aus der Differenz berechnen.

Zinnerze. Die Zinnerze können sehr leicht vermittelst Wasserstoff analysirt werden. Wenn man das fein gepulverte Zinnerz in einem Strom Wasserstoffgas bis zum Rothglühen erhitzt, so werden das Eisen- und das Zinnoxyd vollständig reducirt. Die zur Reduction erforderliche Zeit beträgt auf 1—2 Grm. Mineral ungefähr 1½ Stunde. Man lässt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Der Gewichtsverlust giebt diejenige Menge Sauerstoff, die mit dem Eisen und mit dem Zinn verbunden gewesen war. Durch Behandeln der Substanz mit Königswasser löst man das Eisen und das metallische Zinn auf, und die Gangart bleibt unverändert zurück, welche dann auf die gewöhnliche Weise analysirt wird.

Zu der Lösung des Zinns und des Eisens in Königswasser setzt man Ammoniak, um die Säure zu sättigen und einen ziemlich grossen Ueberschuss von Ammoniumsulfhydrat, damit das Schwefelzinn aufgelöst werde. Man lässt ungefähr zwölf Stunden digeriren und filtrirt darauf. Das Schwefeleisen wird mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen und auf bekannte Weise in Eisenoxyd übergeführt. Das in Schwefelammonium gelöste Schwefelzinn wird vermittelst Essigsäure gefällt und durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt.

Aus der Menge des Eisenoxydes und des Zinnoxydes werden die Mengen des metallischen Eisens und des metallischen Zinnes berechnet, während der Verlust des Minerals durch Behandeln im Wasserstoffstrome den mit den beiden Metallen verbunden gewesenen Sauerstoff ergab, aus welchem die Oxydationsstufe der beiden Metalle berechnet werden kann.

Bei der Analyse des Zinnerzes von *Piriac* erhielt ich folgende Resultate. Dieses Zinnerz enthielt Zinnoxyd in kleinen Körnern, ein wenig Eisenoxydul, Granaten und Quarz:

Gewicht des Zinnerzes, das der reducirenden Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt wurde	1,1795 Grm.
Gewichtsverlust	0,1235 „
Gewicht des in Königswasser unlöslichen Rückstandes	0,5650 „
In Königswasser gelöstes Eisen	0,1310 „
In Königswasser gelöstes Zinn	0,3624 „

Diese Zahlen geben für das Zinnerz folgende Zusammensetzung:

Eisen	0,111
Zinn	0,3081
Sauerstoff	0,1047
Gangart	0,4790
	1,0028

Ich bemerke, dass das Eisen, das Zinn und der Sauerstoff ungefähr in folgenden Verhältnissen vorhanden sind:

4 Aequiv. Eisen,
5 „ Zinn,
12 „ Sauerstoff.

Ich will aus diesen Zahlen keine Hypothese hinsichtlich der chemischen Formel des natürlichen Zinnoxydes ableiten; nächstens hoffe ich einige Proben von gut krystallisirtem Zinnoxyd zu analysiren und dann die Verbindungsweise des Eisens und des Zinnes mit dem Sauerstoffe bestimmen zu können. Ich führte die vorstehende Analyse nur an, um die Geschwindigkeit zu zeigen, mit welcher Eisen und Zinn in einem Zinnerz bestimmt werden kann, wenn man das fein gepulverte Erz mit Wasserstoffgas behandelt.

Trennung des Eisenoxydes vom Chromoxyd.

Eisenoxyd und Chromoxyd. Gewöhnlich wendet man zur Trennung des Eisenoxydes vom Chromoxyd folgende Methode an: Man setzt zur salzsauren Lösung beider Oxyde so viel Weinsäure, dass durch Sättigen der Säuren mit Ammoniak kein Niederschlag entsteht; darauf fällt man das Eisen durch Schwefelammonium, wobei das Chromoxyd in Lösung bleibt. Um das Chrom zu bestimmen, dampft man die weinsaure Lösung zur Trockne ab, glüht und wägt das Chrom als Chromoxyd Cr_2O_3.

Dieses Verfahren ist langwierig und bewirkt keine genaue Trennung. Folgende Methode scheint mir schneller und genauer zu sein. Sie gründet sich darauf, dass der Wasserstoff in der Rothglühhitze leicht das Eisenoxyd reducirt, während das Chromoxyd nicht angegriffen wird.

Das Gemenge der beiden durch Ammoniak gefällten Oxyde wird nach dem Glühen gewogen, und eben so behandelt, wie das oben angeführte Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd. Nach dem Erkalten im Wasserstoff enthält die Substanz metallisches Eisen und Chromoxyd. Der Gewichtsverlust rührt nur

von dem mit Eisen verbunden gewesenen Sauerstoff her, weshalb daraus sehr genau die Menge dieses Oxydes und folglich auch die Zusammensetzung dieses Gemenges berechnet werden kann. Zur Controle kann man die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte behandeln, wobei sich nur das Eisen auflöst, das ungelöst zurückbleibende Chromoxyd wägen, und das Eisenoxyd aus seiner salpetersauren Lösung durch Ammoniak fällen. Beide Bestimmungen sind ausserordentlich genau.

Ich analysirte ein Gemenge von

	I.	II.
Chromoxyd	0,30	0,761
Eisenoxyd	0,70	0,749

Der Gewichtsverlust durch Behandeln mit Wasserstoff betrug:

	0,213	0,230

Diese Mengen entsprachen

	0,705	0,7498

Durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure; Wägen des ungelösten Chromoxydes und Fällen des Eisenoxydes mittelst Ammoniak, erhielt ich folgende Zahlen:

	I.	II.
Chromoxyd	0,30	0,761
Eisenoxyd	0,704	0,750

Analyse des Chromeisensteins.

Der *Chromeisenstein* kann mit grosser Genauigkeit auf folgende Weise analysirt werden.

Das fein gepulverte und geschlemmte Mineral wird in einem Porcellannachen in einer Porcellanröhre der Einwirkung eines Wasserstoffstromes bei lebhafter Rothglühhitze eine Stunde lang ausgesetzt. Alles Eisenoxyd wird reducirt. Der Gewichtsverlust giebt die Menge des mit dem Eisen verbundenen Sauerstoffes an*). Die mit Wasserstoffgas behandelte Substanz wird ein und zwanzig Stunden lang bei gelinder Wärme mit verdünnter Salpetersäure digerirt, wodurch das metallische Eisen und eine

*) Mehrere Chemiker haben angegeben, dass das Chromeisen nur zum Theil durch Wasserstoff zersetzt werde; die Reduction ist allerdings schwierig, ist aber das Mineral fein geschlemmt, so kann man in einer Stunde alles Eisen reducirt haben.

Spur von Kalk, nicht aber Chromoxyd, Kieselerde, Thonerde und Kalk aufgelöst werden.

Das Eisenoxyd wird aus seiner salpetersauren Lösung vermittelst Ammoniak gefällt. Der durch Säure nicht gelöste Theil wird in einem Silbertiegel mit einem Gemenge von 1 Th. Salpeter, 3 Th. Soda und 3 Th. Aetzkali zusammengeschmolzen. Die erkaltete Masse löst sich schnell und ohne Rückstand zu hinterlassen in warmem Wasser auf; die Flüssigkeit ist gelb gefärbt.

Die wässrige Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt, darauf mit Alkohol vermischt zur Trockne verdampft. Der trockene Rückstand wird mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch die Kieselerde unlöslich zurückbleibt, während die Chlorüre des Chroms, des Aluminiums und des Calciums aufgelöst werden.

Nachdem die Kieselerde abfiltrirt worden ist, fällt man die Lösung mittelst Ammoniak, der Niederschlag enthält Thonerde, Chromoxyd und etwas Kalk. Man sammelt ihn auf einem Filter, trocknet und glüht ihn. Zur Abscheidung des niedergerissenen Kalkes behandelt man den stark geglühten Niederschlag mit sehr verdünnter und schwacher Essigsäure, vermischt die essigsaure Flüssigkeit mit der ammoniakalischen Lösung, fällt den Kalk durch oxalsaures Ammoniak und prüft die davon abfiltrirte Flüssigkeit auf Talkerde.

Man wägt das Gemenge von Chromoxyd und Thonerde von Neuem und behandelt dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch nun die Thonerde gelöst wird; das nicht gelöste Chromoxyd wird gewogen, und die Thonerde aus der Lösung mittelst Ammoniak gefällt. Sollte die Thonerde noch etwas Chromoxyd enthalten, so müsste man die Trennung beider durch Kali bewerkstelligen.

Ich habe nach diesem Verfahren erst eine Probe von Chromeisenstein von Baltimore analysirt. Dieses Mineral besteht aus krystallinischen, glänzenden Körnern, von welchen ein sehr geringer Theil dem Magnete folgt. Letzteren habe ich vor der Analyse getrennt, er bestand aus Titaneisen.

Die Analyse gab mir folgende Resultate:

Gewicht des Chromeisensteins	1,581 Grm.
Gewichtsverlust im Wasserstoffgas	0,144 „
Eisenoxyd aus der salpetersauren Lösung durch Ammoniak gefällt	0,475 „

Die salpetersaure Lösung enthielt ausserdem eine Spur Kalk. Es ist hervorzuheben, dass der Gewichtsverlust 0,144 Grm. 0,4694 Grm. Eisenoxyd entspricht, welche Menge gleich 0,475 oder derjenigen ist, die durch Ammoniak gefällt worden war. Dies beweist, dass das Eisen in diesem Mineral als Eisenoxyd enthalten ist.

Kieselerde oder Titansäure 0,035 Grm.

Bei dieser kleinen Quantität war ich nicht im Stande, Titansäure mit Gewissheit nachzuweisen.

Chromoxyd	1,002 Grm.
Thonerde	0,030 „
Kalk	0,032 „

Das Mineral enthält keine Talkerde.

Diese Zahlen gaben folgende Zusammensetzung:

Eisenoxyd	0,3004
Thonerde	0,0196
Kalk	0,0202
Kieselerde, Titansäure	0,0221
Chromoxyd	0,6337
	0,9960

Ich bemerke hierbei, dass der Sauerstoff des Eisenoxyds und der Thonerde ziemlich die Hälfte des Sauerstoffs des Chromoxyds beträgt. Ich werde nächstens andere Proben von Chromeisenstein analysiren und zusehen, ob dieses Verhältniss ein constantes ist.

Mehrere Mineralien können leicht vermittelst trocknen Sauerstoffs analysirt werden. Ich hoffe bald die vorstehenden Untersuchungen vervollständigen und mit einiger Gewissheit die chemische Zusammensetzung von einigen Substanzen feststellen zu können, die nur schwierig oder gar nicht durch Säuren angegriffen werden.

XLV.

Notiz über das Aequivalent des Eisens.

Von

E. Maumené.

Mehrere Chemiker haben in der letzten Zeit Versuche bezüglich der Aequivalentsbestimmung des Eisens bekannt gemacht, dessen zuerst aufgestellte Aequivalentzahl bekanntlich unter allen Aequivalenten am meisten verändert worden ist (von 339,23—350). Ich hatte im Jahre 1846 Gelegenheit, mich mit demselben Gegenstand zu beschäftigen. Ich war beauftragt, die für den electrischen Telegraphen der Nordbahn bestimmte Drähte zu analysiren und fand dabei, dass das Eisen von der grössten Reinheit war, deshalb stellte ich einige Versuche zur Bestimmung des Aequivalents des Eisens an.

Das Metall wurde in schwachem Königswasser gelöst, das Oxyd durch Ammoniak gefällt, auf einem Filter gesammelt, sorgfältigst mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filter darauf bei 110° im Luftbade getrocknet und endlich in einem Platintiegel geglüht. Diese Methode giebt sehr gute Resultate, wenn durch Auswaschen alles Chlorammonium entfernt worden ist.

Eisen.	Eisenoxyd.	Aequivalent.
1,482	2,117	350,08
1,452	2,074	350,16
1,3585	1,941	349,82
1,420	2,0285	350,04
1,492	2,1315	349,96
1,554	2,220	350,00
	Im Mittel	350,01*)

*) Dies ist eine Bestätigung der von Marchand und mir i. J. 1844 festgestellten Zahl. Wir hielten aus zwei Reihen von Versuchen, deren Resultate zwischen 349,3 und 350,7 schwankten, im Mittel die Zahl 350,1, die wir mit Berücksichtigung der Versuche von Svanberg und Norlin = 350 setzen zu dürfen glaubten. S. dies. Journ. XXXIII., 1 und XXXVII., 74. Erdmann.

XLVI.

Ueber die Ammoniakverbindungen des Platins.

Von

Ch. Gerhardt.

(*Compt. rend. XXXI., 241.*)

Bei Betrachtung der merkwürdigen Verbindungen, die das Ammoniak mit dem Platinchlorür bildet, ist in mir oft die Frage entstanden, ob man nicht mit dem Chlorid desselben Metalles eine parallele Reihe darstellen könnte, deren Glieder Stabilität genug besässen, um nach Art der Salze, wie in den von Reiset beschriebenen Platinoxydulverbindungen auf andere Salze übergetragen zu werden. Allerdings giebt es ein Zweifach-Ammonium-Platinchlorid, die Ammoniakverbindung der Reihe von Gros, die sich ebenso wie die Ammoniakverbindungen des Chlorürs verhält; sie zeigt aber Differenzen, die dem ersten Anschein nach, jeden Parallelismus zwischen beiden Reihen auszuschliessen scheinen. In der That sind alle Salze der Reihe von Gros chlorhaltig, während die beiden Basen der Reiset'schen Salze kein Chlor enthalten. In der neuesten Zeit hat endlich Raewsky die Geschichte des Platins durch eine neue Reihe ähnlicher Verbindungen bereichert, die einer unbekannten Chlorverbindung des Platins entsprechen, und zwar merkwürdiger Weise einer, die mehr Chlor enthält, als das Platinchlorid.

Welche Beziehungen finden nun zwischen diesen Salzen und den beiden Reihen der Ammoniakverbindungen des Platinchlorürs statt? Dies waren die Fragen, die ich mir in der gegenwärtigen Arbeit zu lösen vornahm.

Ich erinnerte mich an die Bildungsweise der Gros'schen Reihe vermittelst des Chlors und des einen Chlorürs von Reiset, und glaubte, dass das einfach-ammoniakalische Chlorid durch Chlor und das andere ammoniakalische Chlorür desselben Chemikers erhalten werden müsste.

Der Versuch hatte meine Erwartungen bestätigt. Meine neue Chlorverbindung bildet Octaëder und zeigt eben so interessante Reactionen wie die ammoniakalischen Chlorürverbindun-

gen. Mit anderen Salzen zusammengebracht, findet ein Austausch der Bestandtheile statt; mit siedender Kalilösung erhitzt, entwickelt sich aus der Verbindung kein Ammoniak. Wenn man dieselbe mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, so erhält man Chlorsilber und ein ammoniakhaltiges salpetersaures Platinoxydsalz, in welchem das Ammoniak ebenso maskirt ist, als in Reiset's Salzen. Dieses Salz giebt durch doppelte Zersetzung andere ähnliche Salze. Endlich erhielt ich die in diesen neuen Salzen enthaltene Platinbase in reinem und krystallisirtem Zustande; dieselbe scheidet sich aus ihrer Lösung auf Zusatz von Alkali oder Ammoniak aus.

Ich begnügte mich indess nicht mit der ersten Untersuchung dieser ersten Reihe der Platinsalze. Damit der Parallelismus dieser Salze und Reiset's Verbindungen vollständig sei, mussten noch Salze zweiter Reihe untersucht werden, welche dieselben Elemente, plus Ammoniak enthielten.

Durch meine vielen Versuche war ich im Stande, alle diese Fragen auf genügende Weise zu lösen. Ich erhielt ein salpetersaures Salz der zweiten Reihe, indem ich Salpetersäure auf das entsprechende salpetersaure Salz Reiset's einwirken liess, und vermittelst dieses neuen salpetersauren Salzes erhielt ich durch doppelte Zersetzung andere Salze. Die Salze von Gros und Raewsky enthalten dieselben Basen; es sind dies Doppelsalze mit zwei Säuren, von denen die eine die Chlorwasserstoffsäure ist. Man kann dies auf folgende Weise nachweisen. Wenn man Chlorwasserstoffsäure zu meinem neutralen salpetersauren Salze setzt, so fällt die Chlorverbindung von Gros nieder. Wenn man dieses Chlorür mit salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, so bildet sich Raewsky's salpetersaures Salz; setzt man endlich Chlorwasserstoffsäure zu dem letzteren Salze, so scheidet sich von Neuem Gros's Chlorverbindung aus. Durch die Güte des Herrn Pelouze, welcher eine Probe von Raewsky's salpetersaurem Salze, von Raewsky selbst dargestellt, zu meiner Disposition stellte, war ich im Stande, mich von der vollkommenen Identität dieses Salzes mit meinem durch doppelte Zersetzung erhaltenen Producte zu überzeugen.

Meiner Ansicht nach verhalten sich meine neuen Salze, sowie die Verbindungen von Gros und Raewsky, zu dem Platinoxyd, wie die Verbindungen von Reiset und Beyrone zu

dem Oxydul desselben Metalles. Alle diese Salze enthalten eigenthümliche Basen, welche Ammoniak enthalten, in welchen ein Theil des Wasserstoffes durch Platin vertreten ist.

Nach einer allgemeinen Theorie von Laurent über die Ammoniakverbindungen enthalten die Platinsalze von Reiset Ammoniak, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch sein Aequivalent an Platin Pt, d. h. durch dasjenige Aequivalent ersetzt worden ist, das in den Platinoxydulsalzen enthalten ist, und welches wir *Platinosum**) nennen.

In meinen neuen Salzen sind zwei Aequivalente Wasserstoff des Ammoniaks durch dasjenige Aequivalent des Platins ersetzt, das in den Platinoxydsalzen enthalten ist. Dieses Aequivalent wiegt nur die Hälfte von dem des Platinosum; wir bezeichnen dasselbe mit dem Namen *Platinicum* (pt $= \frac{1}{2}$ Pt). Folgende Formeln werden den Parallelismus dieser beiden Reihen verständlich machen.

Platinosum-Ammoniak. (Ammoniak platinosée) dem Platinoxydul entsprechend.		*Platinicum-Ammoniak.* (Ammoniaque platiniquée) dem Platinoxyd entsprechend.	
NH_2Pt	Platosammin, zweite Reihe von Reiset.	$NHpt_2$	Platinammin; meine neuen Salze.
N_2H_5Pt	Diplatosammin, erste Reihe von Reiset.	NH_4pt_2	Diplatinammin; meine neuen Salze, sowie die von Gros und Raewsky.

Ich lenke die Aufmerksamkeit der Academie auf die Frage, ob ein und derselbe Körper in der That mehrere Aequivalente haben kann. Man wird bemerken, dass ich nur generalisire, und dass ich nur auf die sogenannten einfachen Körper ein Princip anwende, dass von allen Chemikern bei zusammengesetzten Gruppen der organischen Chemie als ein richtiges erkannt worden ist. Denn man unterscheidet das Aequivalent C_2H_2 (Methylen) von dem Aequivalent C_4H_4 (ölbildendes Gas) das dieselben Elemente, in denselben Verhältnissen vereinigt enthält. Man sagt, beide enthalten denselben Kohlenstoff, aber in verschiedener Condensation; und dieser Unterschied in der Condensation ist die Ursache des Unterschiedes der Eigenschaften beider Kohlenwasserstoffe, sowie der Verbindungen derselben. Ich wende dasselbe Urtheil auf das Platin, und überhaupt auf die Metalle an, deren elementare Beschaffenheit noch keines-

*) Vergl. dies. Journ., XLVI, 354.

wegs mathematisch bewiesen ist. Ich sage, die Platinoxydverbindungen enthalten das Platinicum pt = ½ Pt, das nur halb so viel als das Platinosum Pt wiegt, welches letztere denselben Platz in den Platinoxydulverbindungen einnimmt, eben so wie die Verbindungen des Holzgeistes das Methylen C_2H_2 enthalten, das nur die Hälfte von ölbildendem Gase wiegt, welches letztere denselben Platz in den entsprechenden, vom Alkohol abgeleiteten Verbindungen ausfüllt.

Tabelle der Verbindungen des *Platinammins* und des *Diplatinammins**).

I. *Platinammin.*

Krystallisirtes Platinammin	$NHpt_2 + 2Aq.$
Bichlorhydrat	$2ClH, NHpt_2$
Neutrales Nitrat	$NO_5, HO, NHpt_2 + 2Aq.$
Binitrat	$2NO_5, HO, NHpt_2$
Neutrales Oxalat	$C_4O_6, 2HO, 2NHpt_2 + 3Aq.$
Bisulfat	$S_2O_6, 2HO, NHpt_2$

II. *Diplatinammin.*

Neutrales Nitrat	$NO_5, HO, N_2H_4pt_2 + Aq.$
Sesquinitrat	$3NO_5, HO, 2N_2H_4pt_2 + Aq.$
Sesquichlorhydro-Nitrat (Nitrat von R.)	$\left\{\begin{matrix}2NO_5, HO\\ ClH\end{matrix}\right\}, 2N_2H_4pt_2 + Aq.$
Sesquinitro-Oxalat	$\left\{\begin{matrix}C_2O_6, 2HO\\ NO_5, HO\end{matrix}\right\}, 2N_2H_4pt_2 + Aq.$
Sesquichlorhydro-Oxalat (Oxalat von R.)	$\left\{\begin{matrix}C_2O_6, 2HO\\ ClH\end{matrix}\right\}, 2N_2H_4pt_2 + Aq.$
Sequichlorhydro-Carbonat (Carbonat von R.)	$\left\{\begin{matrix}C_2O_4, 2HO\\ ClH\end{matrix}\right\}, 2N_2H_4pt_2 + Aq.$
Sesquichlorhydro-Phosphat (Phosphat von R.)	$\left\{\begin{matrix}PO_5, 3HO\\ ClH\end{matrix}\right\}, 2N_2H_4pt_2.$
Bichlorhydrat (Chlorverbindung von G. und R.)	$2ClH, N_2H_4pt_2$
Bichlorhydro-Chlorplatinat	$\left\{\begin{matrix}PtCl_2H\\ ClH\end{matrix}\right\}, N_2H_4pt_2$

---

*) G. und R. bedeutet Gros und Raewsky. Die Formeln Gerhardt's sind in die bei uns gebräuchlichen übertragen worden.

Bichlorhydro-Nitrat (Nitrat von G. und R.)	$\left\{\begin{matrix} NO_5, HO \\ ClH \end{matrix}\right\}, N_2H_4pt_2$
Bichlorhydro-Sulfat	$\left\{\begin{matrix} S_2O_6, 2HO \\ 2ClH \end{matrix}\right\}, 2N_2H_4pt_2$
Bichlorhydro-Oxalat	$\left\{\begin{matrix} C_4O_6, 2HO \\ 2ClH \end{matrix}\right\}, 2N_2H_4pt_2$
Binitro-Oxalat	$\left\{\begin{matrix} C_4O_6, 2HO \\ 2NO_5, HO \end{matrix}\right\}, 2N_2H_4pt_2$.

XLVII.

Ueber einige Verbindungen der Radicale $(C_6H_5)R_n$.

Von

Dr. ***Heinrich Hlasiwetz.***

(Aus dem Juli-Hefte des Jahrganges 1850 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kaiserl Akademie der Wissenschaften.)

Die Versuche, die ich in Folgendem beschreiben werde, schliessen sich einer Untersuchung an, die ich vor einiger Zeit über das Asafötida-Oel veröffentlicht habe. Dieses Oel fand ich bestehend aus einer höhern und niedern Schweflungsstufe des Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{11}$, nämlich $n(C_{12}H_{11}S_2) + m(C_{12}H_{11}S)$. Aus diesem Kohlenwasserstoff tritt unter Umständen ein Atom Wasserstoff aus, und es entsteht $2(C_6H_5)$; als solcher vereinigt er sich dann wieder mit Schwefelcyan zu Senföl, es ist mit einem Worte derselbe, der als Radical den Namen *„Allyl“* führt.

Dieses Radical ist das einzige unter 5 andern Radicalen derselben atomistischen Zusammensetzung, dessen Schwefel- und Schwefelcyan-Verbindungen man völlig genügend kennt, wogegen von den andern wohl die Sauerstoff-, von einigen auch die Chlor-Verbindungen, von keinem aber die Schwefel- und Schwefelcyan-Verbindungen dargestellt und untersucht sind; gleichwohl müssten diese sehr geeignet sein, einen möglichen Zusammenhang, vielleicht gar die Identität eines mit dem andern zu erweisen, und eine wünschenswerthe Vereinfachung in der Ansicht über diese zahlreichen Verbindungen herbeizuführen.

Ich habe, diesen Gedanken verfolgend die Bestätigung hiefür nicht gefunden, aber wenn ich trotzdem diese negativen Resultate etwas ausführlicher hersetze, so geschieht es, weil sie mir als nicht zu verwerfende Beiträge erscheinen, über die Natur der untersuchten Körper, und auch weil ich zu einigen Verbindungen gelangt bin, die bisher noch nicht dargestellt worden sind.

Die Körper, welche hier in Betracht zu ziehen sind, haben alle das Radical C_6H_5 oder einen Kohlenwasserstoff, der das doppelte davon beträgt.

Es sind:

a) die Allylverbindungen,
b) das Aceton $C_6H_5 + HO$,
c) das Mesityloxyd C_6H_5O,
d) das Metaceton C_6H_5O,
e) die Kohlenhydrate $C_{12}H_{10}O_{10}$, und
f) die Milchsäure $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Die Oxydationsproducte fast aller dieser Körper sind bekannt; sie sind zumeist Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure, das Metaceton giebt Metacetonsäure, einige Kohlenhydrate auch Buttersäure, das Asaöl selbst Valerianasäure.

Aus Senföl habe ich durch Oxydation mit Chromsäure, Essigsäure in bedeutender, Metacetonsäure in ganz geringer Menge und nur qualitativ nachweisbar, erhalten. Mit Salpetersäure oxydirt, entsteht ziemlich viel Ameisensäure, im Rückstand bleibt bekanntlich Oxalsäure.

Die Art und Weise des Oxydirens habe ich schon beim Asafötida-Oel beschrieben, und auch hier befolgt. Das essigsaure Silberoxyd erschien in warzenförmigen, aus feinen, weichen Nadeln bestehenden Krystallgruppen, die am Licht sich etwas schwärzten. Ich erhielt genug, um es der Analyse unterwerfen zu können.

0,2595 Grm. Substanz gaben 0,138 Grm. Kohlensäure und 0,042 Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	24	14,3	14,5
H_3	3	1,8	1,7
O_3	24	14,5	—
AgO	116	69,4	—
	167	100,0	

Für die Bildung grösserer Mengen von Metacetonsäure scheint sowohl die Chromsäure, als auch besonders die Salpetersäure viel zu energisch zu wirken, auch müsste man dazu wohl mehrere Unzen Oel verwenden können; bei der kleinen Menge Oel, die mir zu Gebote stand, habe ich so wenig erhalten, dass ich mir genügen lassen musste, das Silbersalz durch die Art seines Verbrennens, und den dabei auftretenden charakteristischen Geruch der Metacetonsäure als metacetonsaures Silberoxyd zu erkennen.

Aus der bedeutenden Reduction des salpetersauren Silberoxyds schliesse ich auf die Gegenwart von Ameisensäure*).

Es entsprechen die Oxydationsproducte des Senföls der Ansicht über die Zusammensetzung des Asafötida-Oels dadurch, dass nur solche Säuren gebildet werden, deren Kohlenstoffgehalt gleich, oder weniger als 6 Aequiv. ist, während dort auch mit Leichtigkeit Valeriansäure gebildet wird.

Diesen kleinen Nachtrag zu geben, war ich noch schuldig, und ich gehe nun zu den Versuchen mit jenen Verbindungen über, die ihrer Zusammensetzung nach, so manche Verhältnisse mit einander gemein zu haben scheinen.

Aceton $C_6H_6O_2$**).

Sulfocarbaminsaures Schwefelacetonyl und Schwefelcyanacetonyl. Mischt man reines Aceton mit dem gleichen Volumen

*) Eine kleine Portion Knoblauchöl, die unsere Sammlung besass (kaum ¼ Loth) habe ich mit Salpetersäure oxydirt, auser Ameisen- und Oxalsäure aber keine andere Säure erhalten; auch hier mag die Einwirkung des Oxydationsmittels zu weit fortgeschritten gewesen sein.

**) Das Aceton geht mit Chlorcalcium und Wasser eine bestimmte Verbindung ein; bringt man rectificirtes Aceton mit gepulvertem Chlorcalcium in hinreichender Menge in Berührung, so wird das Ganze zuerst breiig, weiterhin erwärmt es sich und bildet eine trockene Masse, die bei 100°C. nur Spuren einer ätherartig riechenden Flüssigkeit wieder entlässt. Mehr Wasser aber zerlegt die Verbindung: das Gemisch erhitzt sich und die Flüssigkeit kocht nunmehr schon bei 80—83°C. Es geht hierbei eine sehr bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch über, die reines Aceton darstellt.

Ich habe sie analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Berechnet.	Gefunden.
C_6	62,0	61,78
H_6	10,3	10,60
O_2	27,7	27,62
	100,0	100,00

Schwefelkohlenstoff und ungefähr dem doppelten Ammoniak, so bilden sich nach 2—3 Tagen in der unteren, gelben Flüssigkeitsschicht blätterige, eisartige Krystalle, die nach einiger Zeit wieder verschwinden, während grössere, compactere Krystalle von gelber Farbe entstehen, die oft zu ziemlicher Grösse anwachsen. Sondert man sie nach 10—12 Tagen von der Mutterlauge, und der dunkelrothen, Schwefelammonium enthaltenden zweiten Flüssigkeit ab, wäscht sie mit Wasser, und trocknet sie zwischen Fliesspapier ab, so erscheinen sie bernstein- bis orangengelb, meist opak, zerrieben lichter gelb und von einem schwachen, an Aceton und Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch, der besonders bei langem Aufbewahren in Folge einer Zersetzung stärker wird. Sie sind unlöslich in Wasser; verdünnte Salzsäure löst sie erst beim Kochen unter Abscheidung kleiner Mengen von Schwefel. Alkohol löst, indem er sie zersetzt, in der Wärme viel davon auf; von Aether werden sie nur sehr wenig aufgenommen. Auf einem Platinblech erhitzt, schmelzen sie schnell, brennen mit blauer Flamme, und entwickeln einen Geruch nach schwefliger Säure und Blausäure. In der Leere getrocknet gaben sie bei der Analyse:

I. 0,403 Grm. Substanz gaben 0,673 Grm. Kohlensäure und 0,259 Grm. Wasser

II. 0,403 Grm. Substanz gaben 0,676 Grm. Kohlensäure und 0,254 Grm. Wasser

0,413 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,311 met. Platin.

0,350 Grm. Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung 0,914 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{30}	180	45,91	45,54	45,74
H_{26}	26	6,63	7,13	7,00
N_3	42	10,73	10,69	—
S_9	144	36,73	37,23	—
	392	100,00	100,59	—

Mit der Bildung einer solchen Verbindung ist es auch vielleicht erklärlich, wie nach der Beobachtung von Geiger, Aceton aus einer alkoholischen Auflösung von Chlorcalcium einen krystallinischen Körper abscheidet, der für Chlorcalcium gehalten wurde.

entsprechend folgender Formel:

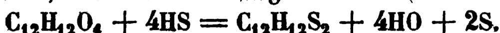


$$2(C_6H_6S).\ C_2H_2NS_2 + 2(C_6H_6,\ CyS_2$$

das ist, die sulfocarbaminsaure Schwefel- und die Schwefelcyan-Verbindung von C_6H_6, dem Acetonyl. Die Gegenwart von Schwefelcyan ist leicht nachzuweisen: Aetzkali löst die Krystalle auf und giebt beim Kochen den Geruch nach Mesityloxyd, und später nach Ammoniak; sättigt man die Lösung vor oder nach dem Kochen mit etwas Salzsäure und setzt Eisenchlorid hinzu, so entsteht sogleich eine starke Schwefelcyanreaction.

Es ist die Verbindung unter denselben Bedingungen entstanden, wie das von Quadrat untersuchte Schwefelcyanbenzoyl*), und es wird der hierbei stattfindende Vorgang auf folgende Weise zu erklären sein:

Die Verbindung besteht nach der gegebenen Formel aus 2 Gruppen, deren eine, $2(C_6H_6S)$ mit Sulfocarbaminsäure verbunden ist, ungefähr wie sich Schwefelammonium mit derselben verbindet. Es zerlegen sich, um sie zu bilden, 2 Aequiv. Aceton und 4 Aequiv. Schwefelwasserstoff so, dass 4 Aequiv. Wasser entstehen, 2 Aequiv. Schwefel aufgenommen, und 2 ausgeschieden werden, die sich in der schwefelammoniumhaltigen Mutterlauge auflösen, nach der Gleichung:



$$C_{12}H_{12}O_4 + 4HS = C_{12}H_{12}S_2 + 4HO + 2S.$$

Es enthalten ferner 2 Aeq. Sulfocarbaminsäure die Elemente von 2HS und $2(CyHS_2)$. Die 4 Sauerstoff-Aequivalente des Acetons $C_{12}H_{12}O_4$, vereinigen sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes zu Wasser; der Schwefel des Schwefelwasserstoffes wird ausgeschieden, und löst sich gleichfalls in der Mut-

---

*) Nach der nunmehrigen Kenntniss der Sulfocarbaminsäure wird der Entstehung des Schwefelcyanbenzoyls auch in der Art gedacht werden müssen, dass 1 Aequiv. Bittermandelöl und 1 Aequiv. Sulfocarbaminsäure ihren Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser vereinigen, während 1 Aequiv. Wasserstoff aus dem Bittermandelöl, und 1 Aequiv. Schwefel aus der Sulfocarbaminsäure sich zu Schwefelwasserstoff vereinigen: dieser verbindet sich weiter mit einem Theil unveränderten Ammoniak zu Schwefelammonium, dessen Entstehung bei dieser Gelegenheit sich leicht nachweisen lässt. Der Rest der Elemente des Bittermandelöls $C_{14}H_5$ (Benzoyl) vereinigt sich mit dem durch Verlust von 2 Wasserstoff- und 1 Schwefel-Aequivalent aus der Sulfocarbaminsäure enstandenen Schwefelcyan zu Schwefelcyanbenzoyl, wie nachstehende Gleichung zeigt:



$$C_{14}H_6O_2 + C_2NHS_3 = C_{14}H_5 + C_2NS_2 + 2HO + HS.$$

terlauge, während die zwei übriggebliebenen Schwefelcyan-Aequivalente sich mit dem seines Sauerstoffs beraubten Aceton zu der zweiten Gruppe vereinigen; nämlich:



$$C_{12}H_{12}O_4 + (C_2H_2NS_2) = C_{12}H_{12}.\ 2(CyS_2) + 4HO + 2S.$$

Der von der Mutterlauge aufgenommene Schwefel wird bei Zusatz von Salzsäure ausgeschieden.

Die Verbindung $C_{30}H_{26}N_3S_9$, deren nähere Zusammensetzung so eben erörtert wurde, vereinigt sich mit Schwefelplatin und Schwefelquecksilber zu Doppelsalzen, die ihre Zusammensetzung zu bestätigen vermögen.

Platinverbindung. Kalte alkoholische Lösungen von Platinchlorid und der krystallisirten Verbindung erzeugen beim Zusammenbringen einen Niederschlag, der in Alkohol etwas löslich ist, und durch Zusatz von ein wenig Wasser vermehrt wird. — Es dauert längere Zeit, bevor alles ausgefällt ist und meistens erscheinen die später herausfallenden Parthien etwas lichter gefärbt. Im Ganzen ist der Niederschlag bräunlich gelb, durchaus unkrystallinisch, selbst jener, der aus kochendem Alkohol sich wieder ausscheidet. Er lässt sich bei 100° trocknen, riecht beim Erhitzen anfangs brenzlich, dann nach Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, und verglimmt endlich zu reinem Platin.

Mit Schwefelcyankalium gemischt und erhitzt, entsteht kein Senföl.

0,4345 Grm Substanz gaben 0,364 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

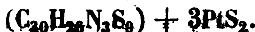
0,2615 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,101 met. Platin.

0,1780 Grm. Substanz gaben bei der Platinbestimmung 0,067 met. Platin.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{30}	180	22,97	22,84
H_{26}	26	3,31	3,32
N_3	42	5,35	5,48
S_{15}	240	30,78	—
Pt_3	295,6	37,59	37,64
	783,6	100,00.	

wonach ihm die Formel zukommt:



$$(C_{30}H_{26}N_3S_9) + 3PtS_2.$$

Die Quecksilber-Verbindung, die leicht durch Fällung einer *kalt*weingeistigen Lösung der Krystalle mit einer eben solchen Lösung von Quecksilbersublimat erhalten wird, stellt ein anfangs völlig weisses, nach dem Trocknen etwas gelbliches Pulver dar, das in Weingeist schwer, im Wasser gar nicht löslich ist.

Es giebt mit Eisenchlorid übergossen, besonders beim Erwärmen, eine Schwefelcyanreaction, mit Schwefelcyankalien eben so wenig Senföl wie das vorige Salz.

Es enthält nebst Schwefelquecksilber noch bedeutende Mengen von Quecksilberchlorür, und schwärzt sich beim Behandeln mit Kali. Bei 100° C. getrocknet und analysirt ergaben:

0,7675 Grm. Substanz 0,083 Grm. Kohlensäure und 0,032 Grm. Wasser.

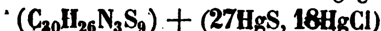
0,454 Grm. Substanz bei der Schwefelbestimmung 0,327 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,7125 Grm. Substanz zur Bestimmung des Quecksilbers und Chlors mit völlig chlorfreiem Aetzkalk geglüht 0,5462 met. Quecksilber und 0,2835 Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{20}	180	3,03	2,94
H_{26}	26	0,43	0,46
N_3	42	0,70	—
S_{36}	576	9,70	9,87
Hg_{45}	4500	75,84	76,65
Cl_{18}	609	10,30	9,83
	5933	100,00.	

Sonach muss für dasselbe die Formel gegeben werden:



$$(C_{20}H_{26}N_3S_9) + (27HgS, 18HgCl)$$

Die Verbindung



$$2(C_6H_6S), C_2H_2NS_2 + 2(C_6H_6CyS_2)$$

zerfällt, wie schon einmal erwähnt, beim Kochen mit Aetzkali in Mesityloxyd, während Ammoniak entweicht; erhitzt man die Krystalle bis zu ihrem Schmelzpunkt, so destilliren zweierlei Flüssigkeiten ab, die sich in 2 Schichten sondern, gerade wie wenn man Aceton, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, aus denen sie entstanden sind, mischt. Die untere ist lichtgelb, und man unterscheidet durch den Geruch ganz leicht Aceton und Schwefelkohlenstoff in ihr; die obere ist dunkelroth, und enthält

viel Schwefelammonium. Fast gleichzeitig mit der Zerlegung in diese Bestandtheile sublimirten feine glänzende weisse Nadeln am Retortenhalse an, die geruchlos, von intensiv bitterem Geschmack, und gleich löslich in Wasser, Weingeist und Aether sind.

Leider sind sie von den gefärbten Flüssigkeiten so durchzogen, dass bei ihrer kleinen Menge die Reindarstellung für die Analyse fast unmöglich wird.

Sie mögen ein ähnlicher, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehender Körper sein, wie jener, dem Benzoylazotid zunächst stehende, den Quadrat bei der trockenen Destillation des Schwefelcyanbenzoyls erhielt.

Acetonylamid und *Schwefelcyanacetonyl.* Wenn man die Krystalle des sulfocarbaminsauren Schwefelacetonyls + Schwefelcyanacetonyls mit Alkohol kocht, so entwickelt sich Ammoniak und Kohlensäure und weiterhin zersetzt sich die Lösung, indem sie immer dunkler bis braunroth wird, unter Bildung von Schwefelammonium.

Dabei sammelt sich beim Stehen am Boden des Gefässes eine geringe Menge einer neuen krystallinischen Verbindung, die von der färbenden Mutterlauge schwer zu befreien ist, und durch oft wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden muss. Die Substanz erscheint dann weiss; sie enthält Schwefelcyan, und giebt unter der Luftpumpe getrocknet bei der Analyse:

0,1765 Grm. gaben 0,333 Kohlensäure und 0,143 Wasser.

0,175 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,207 met. Platin.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{36}	216	51,67	51,45
H_{36}	36	8,61	9,00
N_5	70	16,74	16,84
S_6	96	22,98	—
	418	100,00.	

welcher Zusammensetzung die Formel:



$$2(C_6H_6 . NH_2) + 3(C_6H_6 . CyS_2)$$

entspricht, wonach aus der früher sulfocarbaminsauren Schwefelverbindung eine Amidverbindung entstanden ist, vereinigt mit derselben Schwefelcyanverbindung, wie in dem ursprünglichen Salz.

Schon Berzelius hat jener Ansicht über die Constitution des Acetons wiedersprochen, der zufolge es von Einigen als der

dem Mesityloxyd zukommende Alkohol betrachtet wurde; auch die besprochenen Verbindungen sind geeignet, diese Ansicht zu widerlegen, und die Behauptung zu unterstützen, dass das Aceton das Bioxyd des Acetonyls C_6H_6 ist, welches Radical mit einem Aequivalent Schwefel, Schwefelcyan, Amid u. s. w. verbunden werden kann.

Die Verbindung mit *einem* Sauerstoff-Aequivalent ist im isolirten Zustande nicht bekannt; in Verbindung mit Wasser habe ich sie in einem später zu beschreibenden Product angenommen, welches durch Destillation von mesityloxydschwefelsaurem Kalk mit Schwefelkalium und Entschwefeln des Destillats mit Kali und Quecksilberoxyd erhalten wurde.

Um zu sehen, ob vielleicht im *statu nascenti* eine Schwefelverbindung des Acetons entsteht, wurde essigsaures Bleioxyd, Natronkalk und Schwefelkalium trocken destillirt. Die dabei auftretenden Producte sind jedoch nur Schwefelwasserstoff und eine acetonhaltige, wässrige Flüssigkeit; im Rückstand findet sich Schwefelblei. — Liquor Beguini und Aceton bilden nach längerem Stehen, während sich in der ersten Zeit etwas Schwefel krystallinisch abscheidet, eine dicke, dunkelpurpurrothe Flüssigkeit, die den stechenden Geruch des Schwefelammoniums nach und nach ganz verliert, einen schwachen Acetongeruch aber beibehält.

Mesityloxyd, C_6H_5O.

Schwefelwasserstoff-Schwefelacetonyl. Um das Mesityloxyd in eine Schwefelverbindung überzuführen, wurde anfangs nach Kane die Chlorverbindung desselben mittelst fünffach Chlorphosphor darzustellen versucht, um diese dann weiter mit Schwefelkalium zerlegen zu können.

Es ist aber die Menge des auf diese Weise erhaltenen Chlormesityls, selbst wenn man mehrere Loth reines Aceton anwendete, so gering gewesen, dass es nicht hinreichte, weitere Versuche damit anzustellen.

Auch scheint Kane diesen Uebelstand selbst gefühlt zu haben, da seine Angaben über das Chlor-, Jod- und Schwefelmesityl dürftig genug sind.

Viel leichter gelingt die Darstellung schwefelhaltiger Producte, wenn man mesityloxydschwefelsauren Kalk mit einfach oder

fünffach Schwefelkalium trocken destillirt. Schon beim Zusammenreiben beider Substanzen tritt, während sich die Masse etwas erwärmt, ein heftiger Knoblauchgeruch auf, der sich bei der weiteren Destillation aufs unangenehmste verbreitet.

Die eigentliche Reaction beginnt bei 120 — 130° C., und braucht, ist sie einmal im Gange, durch weiteres Erhitzen gar nicht unterstützt zu werden.

Bei der Anwendung von einfach Schwefelkalium ist das Destillat anfangs wasserklar, die später kommende Portion ist etwas trübe, löst sich aber in der ersten noch klar auf. Es ist nicht schwer zu bemerken, dass, selbst so lange die Flüssigkeit noch klar bleibt, schon eine zweite specifisch schwerere übergeht, und sich mit der ersten mischt; dies scheint von einem veränderlichen Gehalt an Schwefelwasserstoff herzurühren, der sich während der ganzen Operation in Menge entwickelt. Weiterhin geht Wasser mit über, welches viel von der Verbindung auflöst, weshalb bei Zeiten die Vorlage gewechselt werden muss.

Trägt man in ein so erhaltenes gemischtes Product Chlorcalcium ein, so wird dieses in Menge aufgelöst, bis zuletzt ein Chlorcalcium nicht mehr auflösender Rest zurückbleibt, der abgezogen und für sich rectificirt werden kann. Aus der dicklichen Chlorcalcium-Masse destillirt dann im Wasserbade ein farbloses, nach Zwiebeln riechendes Oel über, das mit blauer Flamme brennt. Seine Zusammensetzung ist:

I. 0,3010 Grm. Substanz gaben 0,5175 Kohlensäure und 0,3235 Wasser.

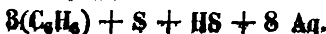
II. 0,400 Grm. Substanz gaben 0,683 Kohlensäure und 0,430 Wasser.

0,2747 Grm. Substanz gaben 0,291 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{18}	108	46,75	46,72	46,60
H_{27}	27	11,64	11,94	11,95
O_8	64	27,76	26,78	—
S_2	32	13,85	14,56	—
	231	100,00	100,00	

und entspricht der Formel:



$$3(C_6H_6) + S + HS + 8\ Aq.$$

Jenes Oel, welches vom Chlorcalcium nicht mehr aufgenommen wird, ist sehr wahrscheinlich sauerstofffrei. Ich schüttelte es, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu entfernen mit einer verdünnten Kalkmilch, und hierbei mag es sich etwas zersetzt haben.

Die Analyse ergab C:45,03 — H:10,67 — S:41,45 und einen Rest von 2,85 % Sauerstoff. Ich halte dafür, dass ihm die Formel: $C_6H_6S + HS$ zukommt, welche in 100 Theilen verlangt: C:48,1 — H:9,3 — S:42,6.

Die Analysen zweier Oele von anderen Bereitungen, abgenommen, so lange das Destillat noch einerlei war, dann mit kohlensaurem Natron zur Entfernung des freien Schwefelwasserstoffes gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, was auch einen kleinen Theil davon aufnahm, führten zu ähnlichen Formeln, die sich nur durch einen Mehr- oder Mindergehalt von Schwefelwasserstoff unterscheiden.

A. 0,275 Grm. Substanz gaben 0,395 Kohlensäure und 0,208 Grm. Wasser.

B. {0,241 Grm. Subst. gaben 0,367 Kohlens. und 0,199 Grm. Wasser
{0,234 „ „ „ 0,846 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

A.

		Berechnet.	Gefunden.
C_6	36	39,13	39,17
H_8	8	8,69	8,99
S_3	48	52,18	—
	92	100,00	

$= C_6H_6S + 2HS$

B.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{24}	144	41,02	41,53
H_{31}	31	8,83	9,17
S_{11}	476	50,15	49,59
	351	100,00	100,29.

$= 3(C_6H_6S, 2HS) + (C_6H_6S, HS)$

Wendet man zur Darstellung dieser schwefelhaltigen Oele, die sich alle durch einen höchst widerlichen, penetranten Knoblauchgeruch auszeichnen, fünffach Schwefelkalium an, so tritt ausser dem im Anfange erscheinenden ungefärbten, sehr beweglichen Oel, bei gesteigerter Hitze auch ein gelbes, mit viel Wasser übergehendes Oel auf, welches in der Vorlage zu Boden sinkt. Das farblose Oel, welches gesondert werden muss, bevor das Wasser erscheint, hat ziemlich dieselbe Zusammensetzung, wie das eben angeführte Oel B. Es gaben nämlich 0,1858 Substanz 0,2805 Kohlensäure und 0,1435 Wasser.

Demnach in 100 Theilen: C : 41,28 und H : 8,60.

Das schwere, gelbe Oel von mehr zwiebelartigem Geruch wurde benutzt, um eine Verbindung mit Platinchlorid zu erzeugen, die entsteht, wenn man die weingeistigen Auflösungen beider Substanzen mischt, von dem sogleich entstehenden dunkelrothen, fast ganz aus Schwefelplatin bestehenden Niederschlage abfiltrirt, dann die Flüssigkeit mit ein wenig Wasser bis zur anfangenden Trübung versetzt, und durch Erwärmen im Wasserbade die Bildung einer lichtgelben, amorphen Verbindung unterstützt, welche nach dem Auswaschen mit Alkohol bei 100° getrocknet werden kann.

0,268 Grm. dieser Verbindung gaben 0,140 Kohlensäure und 0,045 Wasser.

0,1205 Grm. dieser Verbindung gaben 0,163 schwefelsauren Baryt.

0,157 Grm. dieser Verbindung gaben 0,087 met. Platin.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{60}	360	14,45	14,24
H_{50}	50	2,00	1,96
Pt_{14}	1379,8	55,41	55,41
S_{26}	416	16,50	16,55
Cl_8	284	11,64	11,84
	2489,8	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung giebt die Formel:



$$2(C_6H_5Cl),\ 3(PtCl) + 8(C_6H_5S,\ PtS) + 7PtS_2.$$

Hier erscheint durch die Behandlung mit Platinchlorid in der Wärme bereits der Wasserstoffgehalt durch Salzsäurebildung reducirt, und diese Formel liesse auf die Möglichkeit der Bildung einer Schwefelcyanverbindung aus der Gruppe C_6H_5Cl mit Schwefelcyankalium schliessen; allein der Versuch lehrt nichts der Art; es geht beim Erhitzen des Platindoppelsalzes mit Schwefelcyankalium Blausäure fort, und es destilliren einige Tropfen einer Flüssigkeit von höchst widerlichem Geruch, der an das ursprüngliche Oel erinnert.

Die vorhin beschriebenen Oele lassen sich entschwefeln, wenn man sie mit Aetzkali und Quecksilberoxyd längere Zeit schüttelt.

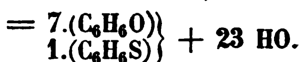
Es verschwindet dann der penetrante Knoblauchgeruch bis auf eine geringe Spur, die aber bei dem einzigen Versuche, den ich anstellen konnte, doch noch von einem kleinen Schwefelgehalte herrührte, wie die Analyse bewies.

Es war dazu jenes Oel verwendet worden, für welches ich die Formel 3 $(C_6H_6) + S + HS + 8$ aq. berechnet habe. Von dem Gemisch von Kali und Quecksilberoxyd abdestillirt hatte es noch die Eigenschaft, Chlorcalcium aufzulösen, und wurde daher auch davon im Wasserbade abgezogen.

0,459 Grm. Substanz gaben 0,459 Kohlensäure und 0,283 Wasser
0,2195 „ „ „ 0,042 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{48}	— 288 —	46,82 —	46,23
H_{71}	— 71 —	11,54 —	11,61
O_{30}	— 240 —	39,04 —	39,54
S	— 16 —	2,60 —	2,62
	615 —	100,00 —	100,00



$$= \left.\begin{matrix} 7.(C_6H_6O) \\ 1.(C_6H_6S) \end{matrix}\right\} + 23\ HO.$$

Nach der Menge Wasser, mit welcher verbunden dieses Oel vom Chlorcalicum abdestillirt, scheint es, dass die Verbindung C_6H_6O, das eigentliche Acetonyloxyd, ohne einen grossen Wassergehalt gar nicht bestehen kann.

So wie man durch Destillation von mesityloxydschwefelsaurem Kalk mit Schwefelkalium Schwefelverbindungen der erwähnten Art entstehen, so wird es ohne Zweifel auch gelingen, die entsprechenden Phosphor-, Cyan-, Amidverbindungen u. dgl. bei Anwendung von Phosphorcalcium, Cyankalium u. s. w. zu erzeugen, und so die Reihe dieser Verbindungen vollständig zu machen. — Eine Schwefelcyanverbindung bildet sich, wie ich glaube, auch auf diese Weise, denn mesityloxydschwefelsaurer Kalk und Schwefelcyankalium geben ein Destillat von scharfem, stechendem von Senföl aber ganz verschiedenem Geruch, das sich in Ammoniak milchig auflöst, und beim Verdunsten dieser Lösung Krystalle hinterlässt.

Ich bin auf die weitere Untersuchung dieser Verbindungen nicht eingegangen, weil ich schon bei den Schwefelverbindungen meine Anfangs ausgesprochenen Voraussetzungen nicht gerechtfertigt sah.

Metaceton C_6H_5O.

Das nach Gottlieb bereitete Mateceton liefert mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak keine dem Aceton analoge Verbin-

dung. Die Krystalle, die gleichwohl entstehen, sind nichts anderes als sulfocarbaminsaures Schwefelammonium.

Schwefelkalium oder Schwefelcyankalium bewirken keine Zersetzung, die eine Schwefel- oder Schwefelcyanverbindung zur Folge hätte. Der graugrüne Niederschlag, der aus weingeistigen Lösungen des Metacetons und Quecksilberchlorids entsteht, liefert beim Erhitzen mit Schwefelcyankalium eben so wenig die gesuchte Verbindung.

Uebrigens bin ich bei der Bereitung des Metacetons zum Behufe dieser Versuche auf die eigenthümliche Natur dieses interessanten Körpers, und überhaupt auf die bei der Destillation von Kalk und Zucker entstehenden Producte aufmerksam geworden, und es hat sich im Verlaufe einiger Versuche herausgestellt, dass der dabei stattfindende Process sehr verschieden von dem bisher allgemein angenommenen ist. Die dahin einschlägigen Versuche bilden den Gegenstand einer andern in Kürze erscheinenden ausführlichen Arbeit, die im hiesigen Laboratorium von Herrn Schwarz zu Ende geführt wird, und der ich hier nicht vorgreifen will.

Kohlenhydrate $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Die mit Zucker und Stärkemehl angestellten Versuche waren gleichfalls erfolglos. Sie bestanden in der Destillation derselben mit Schwefel, Schwefelcalcium, Schwefelkalium, Aetzkalk und Schwefel. Hierbei fand stets eine starke Schwefelwasserstoff-Entwickelung statt, während auf der andern Seite eine metacetonartig-brenzliche Flüssigkeit und brennbare Gase fortgingen. Constante Schwefelverbindungen entstehen auf diese Weise durchaus nicht. — Nach allen diesen Erfahrungen wird es keiner Entschuldigung bedürfen, wenn ich davon abstand, auch noch die Milchsäure ähnlichen Behandlungen zu unterziehen; ich konnte im Vorhinein sicher sein, dass das Lactyl am allerwenigsten Beziehungen unterliegen würde, nach denen ich schon bei Radicalen fruchtlos gesucht hatte, bei welchen viel mehr Wahrscheinlichkeitsgründe für einen Erfolg sprachen. —

Das Resultat aller dieser Versuche ist also in Bezug auf die Frage, ob sich bei der Substitution des Sauerstoffes der verschiedenen aus C_6H_5 bestehenden Kohlenwasserstoffe durch Schwe-

fel oder Schwefelcyan Verbindungen bilden, die mit denen des Allyls identisch sind, durchaus verneinend.

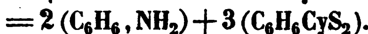
Die statt deren erhaltenen Verbindungen sind vielmehr:

I. Die sulfocarbaminsaure Schwefel- und Schwefelcyanverbindung des Acetonyls



$$= 2\,(C_6H_6S).(C_2H_2NS_3) + 2\,(C_6H_6,CyS_2).$$

II. Das Acetonylamid mehr Schwefelcyancetonyl



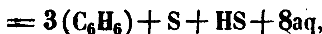
$$= 2\,(C_6H_6\,,NH_2) + 3\,(C_6H_6CyS_2).$$

III. Die den ersteren Verbindungen entsprechenden Platin- und Quecksilber-Doppelsalze

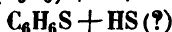


$$= (C_{30}H_{26}N_3S_9) + 3PtS_2\text{u.}(C_{30}H_{26}N_3S_9) + 27HgS + 18HgCl.$$

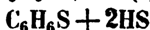
IV. Ein- und zweifach Schwefelacetonyl-Schwefelwasserstoff



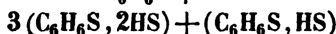
$$= 3\,(C_6H_6) + S + HS + 8aq,$$



$$C_6H_6S + HS\,(?)$$

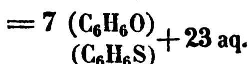


$$C_6H_6S + 2HS$$



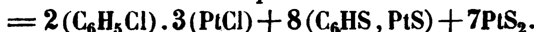
$$3\,(C_6H_6S\,,2HS) + (C_6H_6S\,,HS)$$

V. Das Acetonyloxyd (wasserhaltig) verunreinigt mit Schwefelacetonyl.



$$= 7\,\frac{(C_6H_6O)}{(C_6H_6S)} + 23\,aq.$$

VI. Endlich die Chlor- und Schwefelmesityl-Doppelverbindung mit Chlor- und Schwefelplatin.



$$= 2\,(C_6H_5Cl)\,.\,3\,(PtCl) + 8\,(C_6HS\,,PtS) + 7PtS_2.$$

Nunmehr blieb nur noch die Frage zu beantworten übrig, ob nicht umgekehrt das Allyl einen Zusammenhang seiner Sauerstoffverbindungen mit jenen der isomeren Kohlenwasserstoffe aufzuweisen habe: Das Allyloxyd, ein Körper, dessen Reindarstellung eine schnelle Oxydation so sehr hindert, konnte möglicher Weise das wasserfreie Aldehyl der Metacetonsäure sein, und es war von Interesse, zu erfahren, ob diese Oxydation bis zur Metacetonsäure von selbst fortschreite. Ich habe in dieser Hinsicht gefunden, dass die am constantesten zu erhalten mögliche Sauerstoffverbindung All O_2 ist, dass diese aber sich nicht weiter verändert, wenn gleich anderseits die Metacetonsäure unter die Oxydationsproducte des Allyls zu zählen ist.

Kocht man durch mehrere Stunden Senföl mit einer concentrirten Natronlauge in einem Apparate, wo sich die Dämpfe fortwährend wieder verdichten müssen, so nimmt zuletzt der

Rest des Oeles, der ungefähr ein Drittel von dem ursprünglich angewandten beträgt, einen ganz andern, milderen Geruch an, der besonders hervortritt, wenn man das noch in der Flüssigkeit befindliche Ammoniak neutralisirt hat. Durch Behandlung mit einer warmen Lösung von Bleioxydkali, im Falle es noch eine Spur Schwefel enthielte, mehrmaliges Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, und durch Rectification für sich ist es rein darzustellen, erscheint wasserklar und von einem Geruche, der sich nicht bezeichnender vergleichen lässt, als mit dem marinirter Fische. Die rückständige Lauge enthält Spuren von Metacetonsäure, Schwefelnatrium und kohlensaurem Natron; aus dem Cyan entsteht Ammoniak, welches fortgeht und in Salzsäure aufgefangen werden kann*).

Von im Wesentlichen ganz denselben Resultaten ist auch der Versuch begleitet, den Wertheim zur Darstellung seines Allyloxyds vorgeschlagen hat.

Senföl und Natronkalk reagiren heftig aufeinander: das Gemenge erhitzt sich bedeutend, und destillirt man, nachdem die Einwirkung einige Zeit gedauert hat, ab, so erhält man ein farbloses Destillat, dem noch ein starker Ammoniakgeruch anhängt, und welches von Wasser einem kleinen, von verdünnter Schwefelsäure einem grössern Theile nach aufgenommen wird, während der Rest als etwas gelblich gefärbtes Oel obenauf schwimmt.

Dieses Oel ist, nachdem man es rectificirt hat, schon seinen physikalischen Eigenschaften nach dem beim ersten Versuche erhaltenen täuschend ähnlich.

(Die Darstellung desselben gelingt übrigens gerade so gut in einem Kolben oder einer Retorte, als in einer knieförmig gebogenen Glasröhre. In hermetisch geschlossenen Röhren zu destilliren ist sogar bei der Masse von Ammoniak, das sich entwickelt und unter einem hohen Druck condensiren muss, sehr gefährlich. Es ist mir geschehen, dass beim Oeffnen einer solchen Röhre dieselbe durch eine Explosion, die glücklicher

*) Das aus dem gebildeten Salmiak dargestellte Platinsalz wurde zur Vorsicht untersucht: 0,144 Grm. Substanz gaben 0,064 Grm. met. Platin = 44,4 p. C.

Der berechnete Platingehalt des Platinsalmiaks ist in 100 Th. = 44,3

Weise ziemlich schadlos ablief, zertrümmert, und der Inhalt weit umhergeschleudert wurde.) — In dem rückständigen Natronkalk finden sich ganz dieselben Salze, wie früher in der Lauge.

Die Zusammensetzung dieser Oele ist folgende:

A. Durch Kochen des Senföls mit Natronlauge erhalten:
0,2723 Grm. Substanz gaben 0,617 Grm. Kohlensäure und 0,210 Grm. Wasser.

B. Durch Behandlung des Senföls mit Natronkalk:
0,2935 Grm. Substanz gaben 0,6615 Kohlensäure und 0,239 Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet	Gefunden A	Gefunden B
C_{36}	216	61,53	61,79	61,49
H_{31}	31	8,82	8,56	9,04
O_{13}	104	29,65	29,65	29,47
	351	100,00	100,00	100,00

Diess entspricht der Formel $6\ (C_6H_5O_2) + HO$.

Wertheim erhielt von seinen Producten Zahlen, denen ungefähr die Formel $C_6H_6O_{1\frac{1}{2}}$ zukommt, die also gewissermaassen einen Uebergang zu dieser Verbindung machen, die sich lange Zeit unverändert erhält, während jene einer fortschreitenden Sauerstoffzunahme unterlag.

So wie seinen Oelen kommt auch der Verbindung $C_6H_5O_2$ die Eigenschaft zu, in einer concentrirten weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Krystalle eines Doppelsalzes zu erzeugen, das alle Eigenschaften des slapetersauren Silberoxyd-Allyloxyds hat.

(Zu meinem Bedauern verunglückte die kleine Menge, die ich zur Bestimmung des Atomgewichtes vorbereitet hatte, und ich kann daher seine Identität durch Zahlen nicht beweisen.)

Ich habe erwähnt, dass das Destillat, welches man bei der Operation mit Natronkalk erhält, an verdünnte Schwefelsäure einen Theil abgiebt, und dass nur der kleinere Rest die beschriebene Verbindung $C_6H_5O_2$ darstellt. Die geringen Quantitäten, in denen ich diese Substanzen stets erhielt, erlaubten mir keine weitläufigen Versuche; am leichtesten und belehrendsten erschien mir noch die Darstellung einer Platinverbindung, um

aus deren Atomgewicht und sonstigen Eigenschaften einige Schlüsse zu ziehen. Um sie zu erhalten, wurde das rohe Destillationsproduct zuerst unter der Luftpumpe über Schwefelsäure seines Ammoniaks beraubt, der Rest mit sehr verdünnter Schwefelsäure vermischt, und das ausgeschiedene Oel abdestillirt.

Die schwefelsaure Flüssigkeit lief durch ein nasses Filter ganz klar ab, und gab beim Vermischen mit Platinchlorid einen gelben, etwas flockigen Niederschlag. Dieser wurde nach dem Auswaschen vom Filter genommen, und bei 100° getrocknet.

Ohne sich zu zersetzen, bläht er sich bei dieser Temperatur auf, und schmilzt theilweise; zerreibt man ihn in diesem Zustande, so lässt er sich vollkommen austrocknen; beim Verbrennen schwärzt er sich, und hinterlässt das met. Platin schwammig, ganz silberweiss. 0,099 Grm. Substanz gaben 0,0333 Grm. met. Platin = 33,63%.

Diese Eigenschaften zeichnen das von Will analysirte Platinsalz des Thiosinnamins aus; der berechnete Procentgehalt desselben ist allerdings 30,62, allein Will bemerkt ausdrücklich, dass, wenn man die Lösung des Thiosinnamins nicht zuvor mit salzsaurem Gas sättigt, man stets einen viel höheren Platingehalt erhält, der nach seinen Bestimmungen bis zu 43 p. C. gehen kann, wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung.

Da sich bei der erörterten Operation etwas Senföl-Ammoniak bildet, ist bei der Menge des sich erzeugenden Ammoniaks nicht eben befremdend.

Die vorstehenden Versuche sind mit Senföl aus zwei verschiedenen Bezugsquellen angestellt worden, beide Sorten Oel entsprachen völlig den Anforderungen, denen ein gutes, frisches Senföl genügen muss.

Vordem aber habe ich längere Zeit mit einem Senföl gearbeitet, mit welchem ich zu ganz eigenthümlichen Resultaten gelangte. Es war von einer sehr soliden hiesigen Drogueriehandlung bezogen, und von Jobst in Stuttgart dargestellt. Im Vergleich mit den andern Oelen hatte es einen etwas schwächeren Geruch und eine dunklere Farbe; offenbar schien es älter als die beiden andern; dass es unverfälscht gewesen sei, ward mir

aufs bestimmteste versichert, auch glaube ich das bei dem bekannten Renommée beider Handlungshäuser annehmen zu dürfen. Thiosinnamin lieferte es mit Leichtigkeit. Endlich wäre es der sonderbarste Zufall, wenn man im Falle einer Verfälschung zu einem Körper gegriffen hätte, dessen Zusammensetzung so leicht in Verbindung zu bringen ist mit jener des Senföls.

Ich erhielt, um kurz zu sein, beim Kochen dieses Oels mit Natronlauge Salbeyöl; das von der Lauge abgezogene rectificirte Oel hatte völlig den Geruch und die Eigenschaften reinen Salbeyöls. Mit Salpetersäure gab es wahrnehmbare Mengen von Kampfer, und bei der Analyse des über Ca Cl getrockneten Oels wurden erhalten aus: 0,301 Grm. Substanz 0,890 Grm. Kohlensäure und 0,317 Grm. Wasser.

Dies beträgt in 100 Theilen C : 80,63—H : 11,70—O : 7,67.

Das Salbeyöl besteht nach Rochleder aus;

C_{12}	80,00
H_{10}	11,11
O	8,89
	100,00

Die Möglichkeit seiner Entstehung aus Senföl wäre nach folgender Gleichung gegeben: $10\,(C_6H_5CyS_2) + 12\,NaO = 4\,(C_{12}H_{10}O) + 2(NaO.C_6H_5O_3) + 10NaCyS_2$.

Dass die demzufolge gleichzeitig entstehende Metacetonsäure in der rückständigen Lauge nicht nachzuweisen ist, bewiese nichts dagegen, da sie bei dem Ueberschusse von Natron sehr leicht bis zu Ameisensäure zerfallen kann, die sich auch in ziemlicher Menge darin findet. Alle übrigen Erscheinungen sind dieselben wie bei den frühern Versuchen.

Es gelingt nicht, aus Salbeyöl durch Behandeln mit PCl_5 eine passende Chlorverbindung zu erzeugen, die sich weiter durch Zersetzung mit einem Schwefelmetalle oder Schwefelcyankalium in eine Schwefel- oder Schwefelcyan-Verbindung überführen liesse, auch findet sich unter den Oxydationsproducten des Salbeyöls, die man durch Salpetersäure oder Natronkalk erhält, keine Fettsäure oder Metacetonsäure, weshalb ich vorläufig auf dieses einzelne Resultat noch keinen Werth legen kann.

Ob es möglich sei, dass sich Senföl mit der Zeit in einer Weise zersetzt, die die Bildung von Salbeyöl möglicht macht,

werde ich vielleicht erfahren, wenn ich eine Portion Senföl, die ich in einem geräumigen Kolben unter Sauerstoffgas durch ein Jahr oder länger aufzubewahren gedenke, zu diesem Ende wieder untersuche.

Die vorliegende Arbeit ist in dem Laboratorium des Herrn Professors Rochleder zu Prag, und unterstützt durch dessen freundlichen Rath, ausgeführt worden.

XLVIII.

Ueber die Producte der trocknen Destillation des Zuckers mit Kalk.

Von

Robert Schwarz.

Aus dem Juli-Hefte des Jahrganges 1850 der Sitzungsberichte der mathem.- naturwiss. Classe der kaiserl. östr. Akademie der Wissenschaften.

Fremy war der erste, welcher sich mit der Untersuchung der Producte beschäftigte, welche sich bei der Destillation von 1 Theil Zucker oder Stärke mit 8 Theilen wasserfreien Kalk bilden. — Er giebt an, dass das flüchtige Destillat aus einem in Wasser löslichen und einem in Wasser unlöslichen Theile bestehe. — Den in Wasser löslichen Theil fand er bei der Analyse der Formel $C_6H_6O_2$ entsprechend zusammengesetzt, und erklärt ihn für identisch mit Aceton. — Der in Wasser unlösliche Theil besteht nach seinen Untersuchungen der Hauptmasse nach aus einem bei 84°C kochendem aus C_6H_5O zusammengesetzten Körper, der von ihm den Namen Metaceton erhielt. — Dieser Körper wäre hiernach procentisch gleich zusammengesetzt mit dem Mesityloxyd nach Kane. Ausser diesen Producten bilden sich nach Fremy bei diesem Zersetzungsprocess nur unbedeutende Mengen von brennbaren Gasen. — Gottlieb beschäftigte sich mit diesem Körper ebenfalls, er fand: dass statt 8 Theile Kalk zweckmässiger 3 Theile auf 1 Theil Zucker angewendet werden, und dass man auf diese Art sich leicht einige Loth reines Metaceton darstellen könne. — Bei der Oxydation

dieses Körpers mit Chromsäure erhielt er: Ameisensäure, Essigsäure und Metacetonsäure. — Bei der im hiesigen Laboratorium (zu Prag) von Dr. Hlasiwetz ausgeführten Untersuchung über das Aceton und einige damit verwandte Körper, stellte es sich heraus, dass das sogenannte Metaceton eine complicirtere Zusammensetzung haben müsse, als man nach den oben citirten Arbeiten anzunehmen geneigt war. —

Ich habe deshalb grössere Mengen von Zucker sowohl mit 8 Theilen als auch mit 3 Theilen Kalk der Destillation unterworfen, um die dabei auftretenden Producte ausführlicher untersuchen zu können. — Das hiebei unter Entwicklung brennbarer Gase übergehende flüssige Product wurde mit Wasser vermengt, der Destillation unterworfen. — Es blieb dabei eine verhältnissmässig geringe Menge von harzartigen Körpern zurück, während mit dem Wasser ein schwach gelbgefärbtes, eigenthümlich riechendes Oel überdestillirte, was zu wiederholtenmalen mit Wasser geschüttelt wurde, in dem sich ein Theil desselben löste, wodurch die Angabe von Fremy bestätigt wird. — Der in Wasser unlösliche Theil erwies sich bei näherer Untersuchung ebenfalls als ein Gemenge verschiedener Substanzen, deren Trennung mit Schwierigkeit verknüpft ist. — Es zeigte sich, dass er, mit kalter wässriger Kalilösung geschüttelt, an Menge abnahm, während das Kali sich dunkelbraunroth färbte. Wurde dies Waschen mit Kalilauge öfters wiederholt und das Oel zuletzt mit Wasser gewaschen, um etwas aufgenommenes Kali daraus zu entfernen, so erhielt man eine leicht bewegliche Flüsigkeit von viel angenehmerem ätherischen Geruche als das ursprüngliche Product, welches nun mit verdünnter Kalilauge geschüttelt werden konnte, ohne eine weitere bemerkbare Veränderung zu erleiden. Diese mit Kali gereinigte Substanz dem Sauerstoffe der Luft ausgesetzt, bekam von Neuem die Fähigkeit, eine damit zusammengebrachte Kalilösung dunkel zu färben. Auch dieses mit Kalilösung gereinigte flüchtige Product ist keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge mehrerer, deren Trennung von einander durch fractionirte Destillation versucht wurde. Zu diesem Zwecke destillirte ich das mit wässriger Kalilösung gereinigte Oel, welches schon früher von dem in Wasser löslichen Antheil befreit war, aus einem in siedendem Wasser befindlichen Gefässe so lange, als bei der Temperatur

des kochenden Wassers etwas überdestillirte. — Der Rückstand von dieser Destillation wurde im Oelbade auf eine Temperatur von 120° C erwärmt und das übergehende Destillat für sich aufgesammelt.

Indem die zwischen 120—160°C, so wie auch die zwischen 160—200° C und endlich die zwischen 200—250° C übergehenden Flüssigkeitsmengen getrennt aufgefangen wurden, erhielt man einen bei dieser Temperatur nicht mehr flüchtigen Rückstand, der zur Vermeidung einer Zersetzung bei einer so hohen Temperatur, mit einer grösseren Menge von Wasser gemengt, von Neuem einer Destillation unterworfen wurde. — Diese für sich aufgefangenen Portionen stellen Gemenge dar von Flüssigkeiten, deren Siedepunkte einander am nächsten liegen. Durch eine fractionirte Destillation jeder dieser einzelnen Portionen für sich gelang es eine Anzahl von Verbindungen isolirt darzustellen, deren Zusammensetzung, wie sich durch die Analyse ergab, sie als Glieder einer Reihe erscheinen lässt, die sich durch zwei Kohlenstoff- und zwei Wasserstoff-Aequivalente von einander unterscheiden, um welche jedes Glied mehr enthält als das nächst niedrigere. — Die empirischen Formeln dieser Körper, sowie sie aus den Resultaten der Analysen sich berechnen, sind:


$C_{14}H_{11}O_3$


$C_{18}H_{15}O_3$


$C_{20}H_{17}O_3$


$C_{28}H_{25}O_3$

Mit der Zunahme des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts dieser Verbindungen steigt auch der Siedepunkt derselben, so zwar, dass der Körper $C_{14}H_{11}O_3$ der leichtflüchtigste ist, während die übrigen in den schwerer flüchtigen Portionen der fractionirten Destillation enthalten sind. — Es fehlen in der angedeuteten Reihe die Glieder, welche den Formeln


$C_{16}H_{13}O_3$


$C_{22}H_{19}O_3$


$C_{24}H_{21}O_3$


$C_{26}H_{23}O_3$ entsprechen.

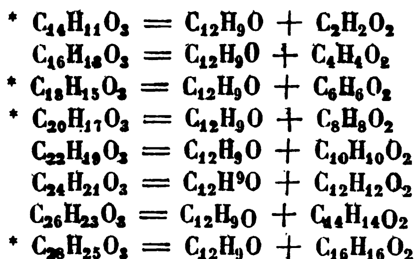
Ich lasse es dahingestellt sein, ob unter den Producten der Destillation des Zuckers mit Kalk diese Glieder überhaupt fehlen, oder ob es mir blos nicht geglückt ist, dieselben bei der fractionirten Destillation zu isoliren. — Alle diese Substanzen

kommen mit einander darin überein, dass sie indifferent sind und durch Behandlung mit concentrirter wässriger Kalilauge beim Sieden in ganz ähnlicher Weise sich zerlegen.

Wird ein Gemenge von diesen verschiedenen Körpern mit oxydirenden Substanzen behandelt, so erhält man ein Destillat, in dem sich fette Säuren befinden. — Wenn man zu dieser Oxydation die flüchtigsten Antheile nicht verwendet, so bildet sich keine Spur von Ameisensäure. Zu gleicher Zeit ist in dem Destillate neben den fetten Säuren noch ein indifferenter ätherartiger Körper enthalten, auf den ich später noch einmal zurückkomme. — Werden die verschiedenen Körper dieser Reihe, deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $(CnHn - 3)O_3$ sich ausdrücken lässt, mit concentrirter Kalilauge in einem Apparate zum Kochen erhitzt, der in der Art construirt ist, dass der verflüchtigte Antheil stets wieder in das Destillirgefäss zurückfliessen muss, so erleiden sie eine Veränderung; es entsteht eine gewisse Menge von Harzen, die sich theils mit dunkelbrauner Farbe in den alkalischen Flüssigkeiten lösen, theils als schwarze Masse aus derselben abscheiden, während auf der dunkelgefärbten Kalilösung ein flüchtiger leicht beweglicher Körper schwimmt, der, wenn die Einwirkung der Lauge vollendet ist, von dieser abdestillirt ein leicht bewegliches angenehm riechendes Fluidum darstellte, welches die narkotisirende Wirkung des Aethers und Chloroforms beim Einathmen in hohem Grade besitzt. — Auf die Zusammensetzung dieses Körpers, der sich bei der Behandlung mit Kalilauge in der Wärme bildet, gleichgültig ob man die flüchtigeren oder die minder flüchtigeren Glieder der Reihe $(CnHn - 3)O_3$ dieser Behandlung unterzieht, komme ich später zurück. — Werden die Verbindungen dieser gedachten Reihe mit oxydirenden Substanzen behandelt, z. B. Chromsäure, Salpetersäure, nachdem sie der Behandlung mit Kali unterworfen worden, oder mit andern Worten: wird der von Kalilauge abdestillirte flüchtige Körper in einem Destillationsgefässe oxydirt, so erhält man keine fetten Säuren mehr, mit Ausnahme von kaum nachweisbaren Mengen von Metacetonsäure, sondern Oxalsäure und ein flüchtiges Oel, welches identisch ist mit demjenigen, welches sich neben einer gewissen Menge fetter Säuren bei der Oxydation der Glieder der Reihe $(CnHn - 3)O_3$ vor ihrer Behandlung mit kochender Kalilauge

gebildet hat. — Durch die Behandlung mit kochender Kalilauge ist demnach aus dem sogenannten Mataceton die Quelle hinweggenommen worden, aus welcher bei der Oxydation desselben die fetten Säuren gebildet wurden.

Betrachten wir die Zusammensetzung der ganzen Reihe dieser Substanzen, deren allgemeine Formel $(C_nH_n - 3)O_3$ ist, so lassen sich dieselben in zwei Formeln zerlegen, wie folgendes Schema zeigt.



$$* \; C_{14}H_{11}O_3 = C_{12}H_9O + C_2H_2O_2$$
$$C_{16}H_{13}O_3 = C_{12}H_9O + C_4H_4O_2$$
$$* \; C_{18}H_{15}O_3 = C_{12}H_9O + C_6H_6O_2$$
$$* \; C_{20}H_{17}O_3 = C_{12}H_9O + C_8H_8O_2$$
$$C_{22}H_{19}O_3 = C_{12}H_9O + C_{10}H_{10}O_2$$
$$C_{24}H_{21}O_3 = C_{12}H^9O + C_{12}H_{12}O_2$$
$$C_{26}H_{23}O_3 = C_{12}H_9O + C_{14}H_{14}O_2$$
$$* \; C_{28}H_{25}O_3 = C_{12}H_9O + C_{16}H_{16}O_2$$

Betrachtet man diese Körper auf diese Art, so stellen sie sich als eine Reihe von Verbindungen dar, analog den zusammengesetzten Aetherarten. Sie sind Verbindungen eines dem Aethyl- oder Methyl-Oxyd in seiner Natur ähnlichen Körpers, verbunden mit einem Aldehyd einer fetten Säure. — Durch diese Anschauungsweise erklärt sich ganz einfach das Auftreten von fetten Säuren bei der Oxydation dieser Körper (indem die Aldehyde durch Aufnahme von einem Aequivalente Sauerstoff in die entsprechende Säure überzugehen vermögen). Es erklärt sich hieraus die Erscheinung von harzartigen Producten bei der Behandlung mit kochender Kalilauge, wobei diese Aldehyde sich verharzen, während der Körper $C_{12}H_9O$ analog dem Aethyl- oder Methyl-Oxyd in dem Momente, wo er durch eine stärkere Basis (Kali) aus seiner Verbindung ausgeschieden wird, ein Aequivalent Wasser aufnimmt und in den entsprechenden Alkohol übergeht. — Es ergiebt sich aus dieser Anschauungsweise ferner, dass diese Verbindungen der Aldehyde mit dem Körper $C_{12}H_9O$ bei der Oxydation ausser den fetten Säuren ein indifferentes Product liefern müssen, identisch mit demjenigen, wel-

*) Die mit einem * bezeichneten Verbindungen sind im isolirten Zustande dargestellt worden.

ches entsteht, wenn der durch Behandlung mit Alkalien gebildete Körper $C_{12}H_{10}O_2$ an und für sich mit oxydirenden Substanzen behandelt wird. — Es erklärt sich ferner aus der hier angenommenen Constitution dieser Verbindungen das Verhalten derselben gegen concentrirte Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure, durch deren Einwirkung die Aldehyde zerstört und durch Entziehung von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss wie im Wasser, in letzter Instanz die Verbindung $C_{12}H_8$ gebildet wird.

Ich lasse nunmehr die analytischen Daten folgen, aus denen, wie mir scheint, ungezwungen diese Schlüsse sich ziehen lassen. — Es wurde bereits im Eingange erwähnt, dass das bei Entwickelung brennbarer Gase aus Zucker und Kalk gewonnene Destillat bei der Rectification eine kleine Menge harzartiger Producte zurückliess. — Diese wurden für sich mit Kalkmilch geschüttelt, von dem überschüssigen Kalkhydrat abfiltrirt, eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen. — Die überdestillirende Flüssigkeit wurde mit Barytwasser gesättigt und im Wasserbade eingedampft. — Der syrupdicke Rückstand wurde mit Alkohol vermischt und das dadurch niedergeschlagene Salz bei 100° C zur Analyse verwendet.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2120 Grm. Substanz gaben 0,1470 Grm. Kohlensäure und 0,0520 Grm. Wasser.

0,340 Grm. Substanz gaben 0,321 Grm. schwefelsauren Baryt.

Dies entspricht in 100 Theilen:

				Berechnet.	Gefunden.
20	Aeq.	C	120	19,22	18,82
17	„	H	17	2,72	2,72
13	„	O	104	16,69	16,43
5	„	BaO	383,0	61,37	62,03
			624,0	100,00	100,00.



$$C_{20}H_{17}O_{13} = 5BaO = 2(C_{10}H_8O_6 + 2BaO) + BaO, HO.$$

$C_{10}H_8O_6$ ist die Zusammensetzung der wasserfreien Metaceton-Essigsäure.

Es wurde oben erwähnt, dass das Product der Destillation von Zucker und Kalk nach seiner Rectification zuerst mit Wasser geschüttelt wurde, um es von Aceton zu befreien und dass dasselbe mit kalter wässriger Kalilauge zusammengebracht unter

Verminderung des Volumens die Kalilösung dunkelrothbraun färbte, wodurch sich die Gegenwart einer, dem Aldehyd sich ähnlich verhaltenden Verbindung erkennen liess. — Dieser scharfe und unangenehm riechende Körper, welcher durch die Behandlung mit Kali hinweggenommen wird, zerlegt sich hierbei in 3 verschiedene Producte. — Um sie kennen zu lernen, wurde die braungefärbte Kalilösung mit Schwefelsäure versetzt und der Destillation unterworfen. — Es schied sich dabei eine nicht unbedeutende Menge eines braunen Harzes aus, welches in der Kalilauge gelöst, dieser eine braunrothe Farbe ertheilt. — Das schwach sauer reagirende Destillat wurde mit Barytwasser versetzt und destillirt. Das Destillat enthielt ein Oel von pfeffermünzartigem Geruch, welches theils in Wasser gelöst war, theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm. — Es wurde durch Sättigen der Flüssigkeit mit CaCl aus seiner Lösung in Wasser abgeschieden, mit einer Pipette von der Chlorcalciumlösung abgezogen und über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert.

Das so getrocknete Oel zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung: 0,2235 Substanz gaben 0,5005 Grm. Kohlensäure und 0,2445 Grm. Wasser.

Dies giebt in 100 Theilen:

			Berechnet.	Gefunden.
5 Aeq.	C	36	61,01	61,07
7 „	H	7	11,86	12,10
2 „	O	16	27,13	26,83
		59	100,00	100,00.

In diesem Körper sind der Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss, wie im Glycerin enthalten. — Auch musste der, der Metacetonsäure entsprechende Aether den Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss wie 6:7 enthalten. — Stellen wir für den Körper die Formel $C_6H_7O_2$ auf, so lässt er sich als das Hydrat des Acetonyloxyds betrachten, denn $C_6H_7O_2 + C_6H_6O + HO$.

Die barythaltige Flüssigkeit, von der dieses Oel destillirt ward, wurde mit Schwefelsäure versetzt und einer neuen Destillation unterworfen. Es destillirte eine schwachsaure Flüssigkeit ab, welche eine so unbedeutende Menge von fetten Säuren erhielt, dass es unmöglich war, ihre Zusammensetzung durch weitere Versuche zu bestimmen. — Es ergiebt sich aus allen diesen Versuchen, dass bei den Producten der Destillation des Zuckers mit Kalk ein oder mehrere aldehydartige Körper entstehen, die

bei Behandlung mit Kalilauge unter dem Einflusse der Luft sich in harzartige Producte zerlegen, die mit dem Kali verbunden bleiben, während zugleich kleine Mengen von Säuren gebildet werden, die sich ebenfalls mit dem Kali vereinigen. — Als ein Nebenproduct dieses Umsetzungsprocesses entsteht ein indifferenter Körper, nämlich: das Oel von pfeffermünzartigem Geruch, dessen Zusammensetzung eben erwähnt wurde. — Bei dem Schütteln der Producte der Destillation von Zucker und Kalk mit Wasser, löst sich in diesem ein Theil desselben auf. — Fremy gab an, dass das Wasser hierbei Aceton aufnahm, was ich zu bestätigen Gelegenheit gefunden habe. — Nach der Behandlung des rohen Metacetons mit Wasser und wässriger Kalilauge und abermaligem Waschen mit Wasser bleibt ein Gemenge von verschiedenen Substanzen, welche Alle, wie schon oben erwähnt wurde, sich als Glieder einer Reihe betrachten lassen, deren allgemeine Formel durch (CnHn — 3) O_3 ausgedrückt werden kann. — Um sie isolirt zu erhalten, wurde das Gemenge der fractionirten Destillation unterworfen, und dabei die Vorsicht gebraucht, dass die Temperatur nur immer so hoch stieg, dass die im Gefässe enthaltene Flüssigkeit ins Kochen gerieth. — Die Destillation selbst oder vielmehr das Abdunstenlassen der mit Chlorcalcium getrockneten Gemenge geschah in einer gläsernen im Oelbade eingesetzten Retorte. — Die Temperatur des Oelbades wurde an einem in dasselbe eingesenkten Thermometer beobachtet. —

Die Analyse dieser durch die fractionirte Destillation getrennten Substanzen gab folgende Zahlen:

Bei 70°C abgedunstet:

I. 0,234 Grm. Substanz gaben 0,6020 Grm. Kohlensäure u. 0,200 Wasser.
II. 0,336 „ „ „ 0,842 „ „ „ 0,2810 „

Dies giebt in 100 Theilen;

				Berechnet	Gefunden I.	II.
14	Aeq.	C	84	70,58	70,17	70,42
11	„	H	11	9,24	9,48	9,57
3	„	O	24	20,18	20,35	20,01
			119	100,00	100,00	100,00

Bei 95° C abgedunstet:

I. 0,128 Grm. Subst. gaben 0,3470 Grm. Kohlensäure und 0,1195 Grm. Wasser.
II. 0,1460 „ „ „ 0,3945 „ „ „ 0,1345 „ „

In 100 Theilen:

				Berechnet	Gefunden I.	II.
18	Aeq.	C	108	73,46	73,82	73,63
15	„	H	15	10,20	10,31	10,20
3	„	O	24	16,34	15,87	16,17
			147	100,00	100,00	100,00

Bei 150° C abgedunstet:

I. 0,2970 Grm. Subst. gaben 0,8100 Grm. Kohlensäure u. 0,2701 Grm. Wasser,
II. 0,2185 „ „ „ 0,5965 „ „ „ 0,2005 „ „

In 100 Theilen;

				Berechnet	Gefunden I.	II.
20	Aeq.	C	120	74,53	74,37	74,42
17	„	H	17	10,55	10,10	10,19
3	„	O	24	14,92	15,53	15,39
			161	100,00	100,00	100,00

Bei 100° C abgedunstet:

I. 0,1840 Grm. Subst. gaben 0,5230 Grm. Kohlensäure u. 0,1830 Grm. Wasser,
II. 0,1940 „ „ „ 0,5530 „ „ „ 0,202 „ „

In 100 Theilen:

				Berechnet	Gefunden	
28	Aeq.	C	168	77,41	77,50	77,73
25	„	H	25	11,52	11,04	11,54
3	„	O	24	11,07	11,46	10,73
			217	100,00	100,00	100,00

Das Gemenge dieser Verbindungen giebt, wie schon Gottlieb beobachtet hat, bei der Oxydation mit Chromsäure: Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure. — Mit einem Wort eine Reihe von fetten Säuren. — Neben diesen fetten Säuren erhielt ich ein nicht saures flüchtiges Oel, welches abgenommen und über Chlorcalcium getrocknet wurde. —

Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

0,1885 Grm. Subst. gaben 0,5295 Grm. Kohlens. und 0,1780 Grm. Wasser.

Dies entspricht in 100 Theilen:

				Berechnet	Gefunden
40	Aeq.	C	240	76,67	76,60
33	„	H	33	10,54	10,48
5	„	O	40	12,79	12,92
			313	100,00	100,00

$C_{40} H_{33} O_5$ lässt sich betrachten, als 4 $(C_{10}H_8O) + HO$.

Wird das Gemenge von Verbindungen aus der Formel $(CnHn-3)O_3$ mit concentrirter Kalilauge in einem Apparate bis zum Kochen derselben erhitzt, in welchem die verdichteten Flüssigkeiten fortwährend in das Gefäss zurückfliessen müssen, und diese Behandlung so lange fortgesetzt, als das Kali noch eine Einwirkung zeigt und wird das auf der dunkel-braunschwarz gefärbten, mit Harzflocken vermischten Kalilösung, obenaufschwimmende, flüchtige Product abdestillirt, so erhält man ein leicht bewegliches, farbloses Product, welches eingeathmet die Wirkungen des Aethers und Chloroforms in hohem Grade erzeugt und über Chlorcalcium getrocknet und analysirt folgende Zusammensetzung gab:

0,2685 Grm. Subst. gaben 0,7090 Grm. Kohlensäure und 0,2565 Grm. Wasser.

Dies giebt in 100 Theilen:

				Berechnet	Gefunden
60	Aeq.	C	360	72,14	72,01
51	„	H	51	10,22	50,61
11	„	O	88	17,64	17,38
			499	100,00	100,00

$C_{60}H_{51}O_{11}$ lässt sich betrachten als 10 $(C_6H_5O) + HO$.

Dieselbe Verbindung bei einer zweiten Bereitung erhalten führt zu folgender Formel und procentischen Zusammensetzung:

0,098 Grm. Subst. gaben 0,0890 Grm. Wasser und 0,2640 Kohlensäure.

			Berechnet	Gefunden
6 Aeq.	C	36	73,46	73,46
5 „	H	5	10,20	10,08
1 „	O	8	16,34	16,46
		49	100,00	100,00

Die Entstehung eines Körpers von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_2$ erklärt sich leicht; wenn man annimmt, dass die der allgemeinen Formel $(CnHn-3)O_3$ entsprechenden Verbindungen aus einem dem Aethyl- oder Methyloxyd entsprechenden Körper $C_{12}H_9O$ mehr dem Aldehyd einer fetten Säure zusammengesetzt sind. — Indem die Aldehyde der fetten Säuren unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft durch das Alkali in Harze verwandelt werden, nimmt die Verbindung $C_{12}H_9O$ Wasser auf und bildet damit die Verbindung $C_{12}H_9O + nHO$. — Diese Verbindung wurde für sich der Oxydation unterworfen. — Mässig concentrirte Salpetersäure damit erwärmt giebt eine nicht unbedeutende Menge von Oxalsäure und einen flüchtigen Körper, der nach allen seinen Eigenschaften mit dem übereinstimmte, welcher weiter oben unter der Formel $4(C_{12}H_8O) + HO$ besprochen worden war.

Die Analyse von dem Körper, welcher durch geschmolzenes Chlorcalcium getrocknet war, gab folgende Resultate:

0,1670 Grm. Subst. gaben 0,4820 Grm. Kohlensäure und 0,1600 Grm. Wasser.

Dies giebt in 100 Theilen:

			Berechnet	Gefunden
10 Aeq.	C	60	78,94	78,68
8 „	H	8	10,52	10,59
1 „	O	8	10,54	10,73
		76	100,00	100,00

Die Entstehung der Verbindung $C_{10}H_8O$ aus der Verbindung $C_{12}H_{10}O_2$ erklärt sich einfach durch das Austreten von der Gruppe C_2H_2O, denn $C_{12}H_{10}O_2 - C_{10}H_8O = C_2H_2O$. — Werden die zwei Aequivalente Wasserstoff in C_2H_2O oxydirt und durch Sauerstoff ersetzt, so entsteht ein Aequivalent wasserfreie Oxalsäure.

Wird die Verbindung $C_{12}H_{10}O_2$ mit concentrirter Schwefelsäure oder mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, so wird ihr Sauerstoff und Wasserstoff in der Form von HO entzogen. — Wird eine hinreichende Menge von diesen wasserentziehenden Mitteln in Anwendung gebracht, so kann auf diese Art ein O freies Product erhalten werden. —

Dieser Körper enthält auf 6 Aequivalente von Kohlenstoff 4 Aequivalente von Wasserstoff. Er stellte ein wasserklares nach den Producten der trocknen Destillation der Steinkohlen riechendes, unverändert destillirbares Oel dar, das bei der Analyse folgende Zusammensetzung zeigte:

0,1415 Grm. Subst. gaben 0,4660 Grm. Kohlens. und 0,1310 Grm. Wasser.

Dies entspricht in 100 Theilen:

			Berechnet	Gefunden
12 Aeq.	C	72	90,00	89,81
8 „	H	8	10,00	10,28
		80	100,00	100,00

Nach seiner Entstehung aus dem Körper $C_{12}H_{10}O_2$ würde demselben die Formel $C_{12}H_8$ zukommen, wenn nicht sein Atomgewicht sich verdoppelt oder verdreifacht hat, wie dieses bei der Entstehung des Mesitylens aus Mesityloxyd der Fall ist. Der beobachtete Siedepunkt bei 180° C liegt zunächst einem Kohlenwasserstoffe, welchen Cahours durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf die leichten Oele der Destillation des Holzes erhalten hat, und der bei 168° C kocht, während das Cumen und Mestitylen, welche beide dieselbe Zusammensetzung wie dieser Kohlenwasserstoff besitzen, das erstere bei 148° C, das zweite bei 146° C ihren Siedepunkt haben. — Offenbar muss aus dem Körper $C_{12}H_{10}O_2$ bevor er in $C_{12}H_8$ übergeht, eine Verbindung $C_{12}H_9O$ gebildet werden. — In der That erhält man bei Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure oder Schwefelsäure, bevor noch die Einwirkung zur Bildung von $C_{12}H_8$ fortgeschritten ist, Producte von ätherartigem Geruch, deren Analysen die Existenz einer solchen Verbindung wahrscheinlich machen. — Die Zahlen, welche hierbei erhalten wurden, so wie das beständige Steigen des Siedepunktes bei der Destillation zeigten, dass man es mit Gemengen der Verbindung $C_{12}H_9O$ mit noch unveränderten $C_{12}H_{10}O_2$ zu thun habe, und wenn die Einwirkung der Phosphorsäure oder Schwefelsäure weiter fortgesetzt wurde, so war eine Beimengung von dem Endproducte $C_{12}H_8$ nicht zu vermeiden. — Der Körper $C_{12}H_9O$ würde entweder identisch oder wenigstens isomer mit derjenigen Gruppe von Atomen sein, welche in dem rohen Metaceton als basischer Theil mit den Aldehyden verschiedener fetten Säuren vereinigt gedacht werden muss. — Die Verbindung $C_{12}H_8$ lässt sich aus den verschiedenen Gliedern der Reihe $(C_nH_n - 3)O_2$ darstellen, wenn diese mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden. — Es entsteht eine verhältnissmässig geringe Menge des Kohlenwasserstoffes aus der Gruppe $C_{12}H_9O$, während die Aldehyde, welche mit dieser Gruppe in Verbindung waren, durch die Schwefelsäure zerstört und in eine schwarze harzartige Masse umgewandelt werden. — Da in der Verbindung $C_{12}H_{10}O_2$ der C und H in demselben relativen Verhältniss enthalten sind, wie in dem sogenannten Allyl, so wurden einige Versuche angestellt, in der Absicht, den O dieser Verbindung durch Chlor zu ersetzen, um aus der gebildeten Chlorverbindung die entsprechende Schwefelcyan- und Schwefelverbindung darzustellen, — Ich glaube, es genügt hier anzuführen, dass die Versuche zur Bildung von Senf- und Knoblauch-Oel ein negatives Resultat gegeben haben. —

Schliesslich bemerke ich noch, dass die vorliegende Arbeit in dem Laboratorium des Herrn Professors Rochleder und unter seiner gütigen Leitung ausgeführt worden ist.

XLIX.
Ueber die künstliche Bildung einiger Mineralien auf nassem Wege.

Von

H. von Senarmont.

(Im Auszuge aus den *Ann. de Chim. et de Phys.* XXX, 129.)

Künstliche Bildung von kohlensauren Salzen.

Ich stellte die im Folgenden beschriebenen Versuche auf zweierlei Weise an. Die erste bestand darin, in hermetisch verschlossenen Gefässen bei gesteigerter Temperatur die doppelte Zersetzung der Lösung eines löslichen Salzes und eines neutralen löslichen oder unlöslichen Salzes (kohlensaures Natron und kohlensauren Kalk) zu bewirken.

Die Substanzen, welche sich gegenseitig zersetzen sollen, werden in Glasröhren gebracht, die man nach dem Auspumpen vor der Lampe zuschmilzt; wirken dieselben unmittelbar auf einander ein, so bringt man sie in besondere Röhren, und mengt sie darauf zur gehörigen Zeit durch Umdrehen der Röhren.

Dicke und hinlänglich enge Glasröhren halten einen bedeutenden Druck aus und dieselben können selbst einem ausserordentlichen Drucke widerstehen, wenn man sie in einen hermetisch verschlossenen Flintenlauf bringt, der fast gänzlich mit Wasser angefüllt ist. Die Spannkraft des Dampfes von Innen nach Aussen und umgekehrt hält sich dann auf beiden Seiten der Glasröhre das Gleichgewicht.

Es ist jedoch schwierig, den Flintenlauf so zu verschliessen, dass kein Wasser entweichen kann, und wenn man lange Zeit hindurch erhitzt, so wird der Lauf leer und somit überflüssig.

Die Röhren müssen von hartem Glase sein, da Röhren von weichem Glase durch überhitztes Wasser leicht angegriffen werden.

Die andere Methode besteht darin, ein lösliches Salz vermittelst eines zweifach-kohlensauren Alkalis in einem mit Kohlensäure übersättigten Wasser zu fällen, aus welchem die Kohlensäure langsam bei höherer Temperatur entweicht. Durch diese Operation wird augenscheinlich die langsame Fällung von kohlensauren Salzen aus einer Lösung, die überschüssige Kohlensäure enthält, nachgeahmt.

Zur Ausführung des Versuchs füllt man eine steinerne Flasche fast vollständig mit einer Lösung des mit Kohlensäure übersättigten zweifach kohlensauren Salzes an, und bringt in dieselbe ein Glaskölbchen, welches das lösliche Salz enthält; darauf schliesst man die Flasche mit einem Korke, mit Gyps oder Lehm, wodurch das Gas nur schwierig dringen kann, was aber das Entweichen des Gases bei starkem und fortgesetztem Drucke keineswegs verhindert. Zu der geeigneten Zeit zerbricht man das Kölbchen entweder durch Schütteln der Flasche, oder durch einen Stab, welcher durch den Kork geht.

Ich brachte diese Röhren und Flaschen in der Hütte von Jvry auf den Dom eines mit Gas geheitzten Ofens und bedeckte sie mit Kohlenstaub; auf diese Weise konnte ich ziemlich constante Temperaturen von 100° bis zur Rothglühhitze erhalten. Ein in dem Kohlenstaube befindliches Thermometer gab die Temperatur an.

Es ist nothwendig, sich bei diesen Versuchen gegen Explosionen zu verwahren, die häufig vorkommen und zuweilen, ungeachtet der geringen Menge Flüssigkeit, sehr heftig sind.

Kohlensaure Talkerde (MgO, $\ddot{C}O_2$).

Marignac erhielt dieses Salz, indem er Chlormagnesium auf kohlensauren Kalk einwirken liess; ich stellte dasselbe durch doppelte Zersetzung von neutralem kohlensaurem Natron und schwefelsaurer Talkerde bei 160°, und durch Entwickelung von überschüssiger Kohlensäure aus einer Lösung von kohlensaurer Talkerde in Kohlensäure bei ungefähr 150° dar.

Die kohlensaure Talkerde erscheint als weisser krystallinischer Sand, der von verdünnten Säuren kaum angegriffen wird

und aus durchsichtigen unter dem Mikroskop erkennbaren Rhomboëdern besteht.

Wenn eine Lösung von Talkerde in Kohlensäure mit Chlorcalcium gemischt wird, so trübt sie sich nicht sogleich. Wenn man aber die freie Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur entweichen lässt, oder in einem unvollkommen verschlossenen Gefässe erhitzt, so erhält man verschiedene Producte.

Bei 100° und darunter erhält man, wenn die Menge des Chlorürs mehr als äquivalent der aufgelösten Talkerde ist, kohlensauren Kalk ohne eine Spur von Talkerde.

Bei 150° erhält man bei einer Quantität Chlorcalcium, die entweder grösser oder geringer als eine der in der Lösung enthaltenen Magnesiamenge entsprechende ist, kohlensaure Talkerde die kaum eine Spur von Kalk enthält.

Der Dolomit, der in dem Verhältniss der Aequivalente zusammengesetzt ist, würde vielleicht bei einer Mitteltemperatur entstanden sein; es standen mir keine Mittel zu Gebote, die Temperatur so zu reguliren, dass ich diese interessante Frage hätte lösen können.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Theorie.
Talkerde	0,48	0,476	0,48	0,421	0,482	0,484
Kalk	—	—	—	0,070	—	—
Kohlensäure (durch Differenz)	0,52	0,524	0,52	0,509	0,518	0,516
	1,00	1,000	1,00	1,000	1,000	1,000.

I. und II. Producte der doppelten Zersetzung von kohlensaurem Natron und schwefelsaurer Talkerde bei 160—175°.

III. Product des Entwickelns von Kohlensäure bei 155°.

IV. und V. Producte des Entwickelns von Kohlensäure, die zum Auflösen von kohlensaurer Talkerde nothwendig war, bei Gegenwart einer Menge von Chlorcalcium, die mehr und weniger als eine der aufgelösten Talkerde äquivalente war.

Kohlensaures Eisenoxydul (FeO,CO_2).

Das kohlensaure Eisenoxydul erscheint als grauweisser krystallinischer Sand, der sich an trockner Luft fast nicht verändert, und mit der Zeit, selbst in feuchter Luft, eine gelbliche Färbung annimmt. Dieser Sand besteht aus durchsichtigen Rhomboëdern, die zuweilen deutlich ausgebildet sind und alle Eigenschaften des Spatheisensteins zeigen.

Das Präparat ist um so weisser und unveränderlicher, wenn

es mit einem Eisensalze dargestellt worden war, das keine Spur von Eisenoxyd enthielt. Die graue Färbung ist um so weniger dunkel und seine freiwillige Zersetzbarkeit um so geringer, bei je höherer und lange anhaltender Temperatur es dargestellt war. Vielleicht kann man ähnlichen Umständen die Unterschiede zuschreiben, die man bei den natürlichen Spatheisensteinen bemerkt und welche nicht immer durch ihre veränderliche Zusammensetzung erklärt werden kann.

Bei den nachstehenden Analysen wurde bald die Kohlensäure bald das Eisenoxyd durch Differenz bestimmt.

I. Der Glührückstand, der mit einigen Tropfen Salpetersäure oxydirt und von Neuem geglüht worden war, wurde durch Rechnung in Oxydul verwandelt.

II. Das mit Kupferoxyd geglühte kohlensaure Salz gab seine Kohlensäure ab, die wie bei einer organischen Verbrennung aufgefangen und gewogen wurde. Dasselbe Verfahren wurde bei der Analyse des kohlensauren Manganoxyduls, des Kobalt- und Nickeloxyduls angewendet.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Theorie.
Eisenoxydul	0,515	0,62	*) 0,62	*) 0,619	*) 0,623	0,621
Kalk	0,095	—	—	—	—	—
Kohlensäure	*) 0,393	*) 0,38	0,38	0,381	0,377	0,379
	1,000	1,00	1,00	1,000	1,000	1,000.

Die mit einem Sternchen bezeichneten Zahlen sind durch Differenz gefunden worden.

I. und II. Producte der Einwirkung von kohlensaurem Kalk auf Eisenchlorür bei einer Temperatur von 135 — 180°, die zwölf bis achtzehn Stunden lang unterhalten worden war.

III. Product der doppelten Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit zweifach kohlensaurem Natron, unter 200°.

IV. Product der doppelten Zersetzung von Eisenchlorür und einer Lösung von mit Kohlensäure übersättigtem zweifach kohlensaurem Natron.

V. Product der doppelten Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxydul und einer Lösung von mit Kohlensäure übersättigtem zweifach kohlensaurem Natron bei 130°.

Kohlensaures Manganoxydul (MnO,CO_2).

Dieses kohlensaure Salz ist bei 100° unveränderlich, in Säuren leicht löslich, und erscheint nach dem ersteren Verfahren dargestellt als ein weisses, kaum röthliches, ausserordentlich

feines Pulver, in welchem man nur bei sehr starker Vergrösserung krystallinische Körner wahrnehmen kann. Nach dem zweiten Verfahren erhält man ein mehr krystallinisches Product. Unter dem Mikroskop zeigen sich oft durchsichtige, sternförmig gruppirte Körner, die auf das polarisirte Licht einwirken, deren Krystallform nicht leicht zu erkennen ist.

	I.	II.	III.	Theorie.
Manganoxydul	0,612	*) 0,615	*) 0,609	0,618
Kohlensäure	*) 0,388	0,385	0,391	0,382
	1,000	1,000	1,000	1,000.

Die mit einem Sternchen gezeichneten Zahlen sind durch Differenz erhalten.

I. Product der doppelten Zersetzung von Chlormangan und kohlensaurem Kalk bei einer achtzehn Stunden lang unterhaltenen Temperatur von 150°.

II. Product der doppelten Zersetzung von Chlormangan und einer Lösung von kohlensaurem Natron, bei 160°.

III. Product der doppelten Zersetzung von Chlormangan und einer mit Kohlensäure übersättigten Lösung von zweifach kohlensaurem Natron, bei 150°.

Kohlensaures Kobaltoxydul (CoO, CO_2).

Krystallinisches, hell rosenrothes Pulver, das aus durchsichtigen, unter dem Mikroskop erkennbaren Rhomboëdern besteht; es wird in der Kälte selbst von concentrirter Chlorwasserstoff- und Salpetersäure nicht zersetzt.

	I	II	Theorie.
Kobaltoxydul (durch Differenz)	0,627	0,633	0,63
Kohlensäure	0,373	0,367	0,37
	1,000	1,000	1,00.

I. Product der doppelten Zersetzung von Kobaltchlorür und kohlensaurem Kalk bei einer achtzehn Stunden lang unterhaltenen Temperatur von 150°.

II. Product der doppelten Zersetzung von Kobaltchlorür und einer mit Kohlensäure übersättigten Lösung von zweifach kohlensaurem Natron, bei 140°.

Bis jetzt ist das kohlensaure Kobaltoxydul noch nicht im reinen Zustande in der Natur angetroffen worden, wohl aber findet es sich in der Menge von 0,13 in einem kobalthaltigen Kalkspath von Pzibram in Böhmen.

Kohlensaures Nickeloxydul (NiO,CO_2).

Grünlich weisser, krystallinischer Sand, der aus durchsichtigen, unter dem Mikroskope deutlich wahrnehmbaren Rhomboëdern besteht und in der Kälte selbst durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nicht angegriffen wird.

	I.	II.	Theorie.
Nickeloxydul (durch Differenz)	0,63	0,626	0,631
Kohlensäure.	0,37	0,362	0,369
	1,00	1,000	1,000

I. Product der doppelten Zersetzung von Nickelchlorür und kohlensaurem Kalk bei einer 18 Stunden lang unterhaltenen Temperatur von 150°.

II. Product der doppelten Zersetzung von Nickelchlorür und einer mit Kohlensäure übersättigten Lösung von zweifach kohlensaurem Natron, bei 140°.

Neutrales kohlensaures Nickeloxydul ist bisher noch nicht in der Natur, weder rein noch mit anderen Körpern verbunden, angetroffen worden, es ist aber nicht zu bezweifeln, dass es einst angetroffen werden wird.

Kohlensaures Zinkoxyd (ZnO,CO_2).

Dieses bei gelinder Wärme unveränderliche kohlensaure Salz löst sich leicht in Säuren und erscheint nach dem ersteren Verfahren erhalten, als ausserordentlich feines weisses Pulver, in welchem man nur bei sehr starker Vergrösserung krystallinische Körner wahrnehmen kann. Nach dem zweiten Verfahren erhält man ein mehr krystalinisches Product: unter dem Mikroskop bemerkt man darin durchsichtige Körner, oft auch unregelmässige Gruppen, welche auf das polarisirte Licht einwirken, deren Krystallform aber nicht leicht zu erkennen ist.

	I.	II.	III.	Theorie.
Zinkoxyd	0,639	0,636	0,635	0,648
Kohlensäure (durch Differenz)	0,361	0,364	0,365	0,352
	1,000	1,000	1,000	1,000

Die Producte I., II. und III. sind unter denselben Bedingungen wie die entsprechenden Manganverbindungen dargestellt worden. Das neutrale kohlensaure Salz und das kohlensaure Hydrat des Kupferoxydes schienen Temperaturbedingungen zu erheischen, die ich bis jetzt noch nicht realisiren konnte. Ich erhielt stets nur das grüne Carbonat, dessen Zusammensetzung der des Malachits entspricht.

Künstliche Bildung einiger Sulfurete.

In den Laboratorien werden eine grosse Anzahl Sulfurete der Metalle auf nassem Wege dargestellt; hier wird nur von denjenigen die Rede sein, die bis jetzt noch nicht auf diese Weise dargestellt worden sind. Ich stellte dieselben durch doppelte Zersetzung eines löslichen Metallsalzes durch ein mehr oder weniger geschwefeltes Schwefelalkalimetall bei hoher Temperatur dar.

Wenn durch die doppelte Zersetzung überschüssiger Schwefel abgeschieden wird, so schmilzt derselbe zu Kügelchen und scheidet sich ab.

Ich schloss das Schwefelalkalimetall in eine luftleere Röhre mit einem Kölbchen ein, welches eine Luftblase enthielt.

Eisensulfid (FeS_2).

Schwarzes, amorphes Pulver, das zuweilen an den Glaswänden einen gelben, metallähnlichen Ueberzug bildet, sich im feuchten Zustande an der Luft kaum verändert, im trocknen Zustande unverändert bleibt, verbrennlich ist und durch Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird. Auf diese Weise dargestelltes Eisensulfid, das seit einem Jahre der Luft ausgesetzt gewesen war, hatte sich, ungeachtet seiner feinen Zertheilung, nicht in schwefelsaures Salz verwandelt. Es scheint daher, als ob dieses Product dem Schwefelkies entspräche. Das bei gewöhnlicher Temperatur durch die langsame Einwirkung der Sulfurete auf in Zersetzung begriffene organische Substanzen erzeugte Eisensulfid verwittert im Gegentheil sehr schnell.

	I.	II.	Theorie.
Eisen	0,454	0,458	0,467
Schwefel	0,541	0,545	0,533
	0,995	1,003	1,000

I. Product der doppelten Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Kaliumpersulfid bei 165°.

II. Product der doppelten Zersetzung von Eisenchlorür und Kaliumpersulfid bei 180°.

Schwefelverbindungen des Mangans.

Mangansulfür (MnS). Schwarzes, amorphes Pulver, das zuweilen, gleich einem Stahlüberzug die Wände des Glases überzieht, sich wenig in feuchter Luft, gar nicht in trockner

verändert. Man stellt dieses Schwefelmetall mit einem Alkalimonosulfuret dar. Wenn letzteres überschüssigen Schwefel enthält, so ist das Product mit Manganbisulfid, enthält es überschüssiges Alkali, so ist das Product mit Oxyd verunreinigt. Ein mit Carbonat gemengtes Alkalimonosulfuret würde ein Mangansulfuret geben, das eben so wie die natürlich vorkommende Verbindung mit Carbonat gemengt wäre.

		Theorie.
Mangan	0,625	0,633
Schwefel (durch Differenz)	0,375	0,367
	1,000	1,000

Dieses Product ist bei 185⁰ erhalten worden.

Manganbisulfid (MnS_2).

Ziegelrothes amorphes Pulver, das zuweilen die Wände des Glases wie ein durchsichtiger rother Ueberzug überzieht, sich im befeuchteten Zustande an der Luft kaum, im trocknen nicht verändert. Diese Verbindung entspricht dem Hauerit; eben so wie die vorhergehende wird diese Verbindung mit einem Alkalipersulfuret dargestellt.

	I.	II.	Theorie.
Mangan	0,462	0,460	0,468
Schwefel	0,533	0,535	0,532
	0,995	0,995	1,000

I. Product bei 160⁰ erhalten.

II. Product bei 180⁰ erhalten.

Schwefelkobalt (Co_3S_4).

Amorphes, grauschwarzes, an trockner Luft unveränderliches Pulver.

		Theorie.
Kobalt (durch Differenz)	0,573	0,58
Schwefel	0,427	0,42
	1,000	1,00

Product vermittelst Chlorkobalt und Kaliumpersulfuret bei 160⁰ erhalten; diese Verbindung scheint mit dem Naturproduct identisch zu sein.

Schwefelnickel.

Nickelsulfür (NiS). Amorphes, schwarzgraues Pulver, das sich an der trocknen Luft nicht verändert; es überzieht die Wände des Gefässes als gelber metallischer Ueberzug.

		Theorie.
Nickel (durch Differenz)	0,637	0,649
Schwefel	0,360	0,351
	1,000	1,000

Product bei 160° aus Nickelchlorür und Kaliummonosulfuret erhalten.

Nickelsulfid (Ni_3S_4).

Dieselben Charaktere; bildet auf dem Glase ebenfalls einen gelblichen metallglänzenden Ueberzug.

		Theorie
Nickel (durch Differenz)	0,583	0,581
Schwefel	0,417	0,419
	1,000	1,000

Product bei 160° mit Nickelchlorür und Kaliumpersulfuret erhalten.

Dieses Sulfuret scheint eben so wie die entsprechende Kobaltverbindung dem Magnetkies zu entsprechen.

Schwefelzink (ZnS).

Weisses, amorphes, an trockner Luft unveränderliches Pulver. Dieses Sulfuret hat stets die Zusammensetzung der Zinkblende, gleichviel welche Schweflungsstufe des Kaliums zu seiner Darstellung angewendet worden ist.

		Theorie
Zink	0,662	0,670
Schwefel	0,643	0,330
	1,005	1,000

Bei 175° dargestelltes Product.

Alle auf diese Weise durch hastige Zersetzung dargestellten Sulfurete sind beinahe amorph; sie nehmen nur dann Farbe und metallischen Glanz an, wenn sie auf Glas einen Ueberzug bilden. In der Natur findet man aber diese Verbindungen krystallisirt; sie müssen daher daselbst langsam und unter der Mitwirkung eines Lösungsmittels gebildet worden sein.

Schwefelwasserstoffgas scheint unter gewissen Bedingungen der Temperatur und des Druckes ein Lösungsmittel der Schwefelverbindungen zu sein. Es ist mir in der That gelungen, einige solcher Verbindungen vermittelst dieses Gases aufzulösen; dem Versuche stellen sich aber bedeutende Schwierigkeiten entgegen und man kann mit sehr kleinen Quantitäten von Substanz operiren.

Das Schwefelwasserstoffgas ist im Wasser wenig löslich und hat für sich nur ein sehr schwaches Auflösungsvermögen. Dieses Vermögen scheint mit der Temperatur zu wachsen, man bedarf aber auch dann eines starken Druckes, um das Gas mit der Flüssigkeit verbunden zu erhalten.

Ich brachte in eine enge Röhre von starkem Glase, die fast ganz mit siedendem Wasser angefüllt war, einige Stückchen Schwefelmetall und Wasserstoffschwefel (HS_2), und verschloss darauf die Röhre an der Lampe. Durch die Zersetzung des Wasserstoffschwefels entstand bald eine mehr oder weniger mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung, zu gleicher Zeit aber auch ein Absatz von Schwefel, der übrigens dem Versuch nicht schadete. Die Röhre wurde der Wärme ausgesetzt und das gelöste Sulfuret hatte sich wenigstens zum Theil in krystallinisches Pulver verwandelt.

Durch die Einwirkung der Wärme scheint sich Schwefelwasserstoffgas mit Heftigkeit aus der Lösung zu entwickeln, denn man ist den bedeutendsten Explosionen ausgesetzt. Dieses Gas unterscheidet sich demnach von der Kohlensäure, weil es die Sulfurete minder leicht löst, als die Kohlensäure die Carbonate, und weil es bei gesteigerter Temperatur sich im Wasser in geringerer Menge löst, so dass bei gleicher Wärme die Lösungen dieses Gases weit stärkere Spannkraft haben.

Dieser Unterschied erklärt so ziemlich die Anhäufung von Schwefelmetallen in den tieferen Theilen und die Anhäufung von kohlensauren Salzen in den höher gelegenen Theilen der metallführenden Gänge, da die auflösende Kraft warmer mit den beiden Gasen gesättigter Wässer sich ungleich in dem Maasse vermindert, als sie selbst sich ungleich unter abnehmendem hydrostatischem Drucke entwickeln; die aufgelösten Substanzen werden daher nach einander und zwar die Sulfurete vor den kohlensauren Salzen ausgeschieden.

L.

Ueber die Gegenwart des Caseïns und die veränderlichen Mengen desselben in dem Blute des Menschen und der Thiere.

Von
Natalis Guillot und Felix Leblanc.

(*Compt. rend. XXXI. p. 585*).

Vor einiger Zeit theilten wir die Resultate einer Untersuchung mit, nach welcher das Casein in dem Blute der Stillenden vorkommt. Seitdem haben wir unsere Untersuchungen bedeutend erweitert und mehr als siebenzig Proben Blut des verschiedensten Ursprungs untersucht. Wir können jetzt Schlüsse aus unseren Untersuchungen ziehen, die in Bezug auf Physiologie, Pathologie und Zoonomie nicht ohne Interesse sein werden.

Diese Schlüsse sind folgende:

Das Vorkommen des in dem Blute des Mannes, des Weibes und der verschiedenen Thiere aufgelösten Caseïns ist normal. Von den Thieren führen wir an das Blut des Ochsen, der Kuh, des Ziegenbocks, der Ziege, des Widders, des Hammels, des Schöpses, des Schweines, des Hundes und des Schaf- und Kuhfoetus.

Die Mengen des Caseïns variiren je nach den Thieren, dem Geschlecht und je nach den verschiedenen Bedingungen der Nahrung, des gesunden oder des krankhaften Zustandes.

Diese Variationen bewegen sich innerhalb Grenzen, welche bei Weitem grösser sind, als die der bei der Analyse des Blutes bestimmten constituirenden Bestandtheile dieser Flüssigkeit.

In der Zeit der Schwangerschaft, kurze Zeit vor dem Gebären und während des Säugens hatte die Menge des Caseïns ihr Maximum sowohl bei den Frauen als auch bei den Weibchen der verschiedenen Thiere erreicht.

Während des Lebens im Uterus scheint die Ernährung des Foetus mindestens zum Theil auf Kosten des in dem Mutterkuchen häufig vorkommenden Caseïns, das wir auch in dem

Nabelstrang nachgewiesen haben, vor sich zu gehen. Dieses interessante Factum ist zuerst von Stas, nach der Entdeckung des Caseïns in der Allantois nachgewiesen worden.

In gewissen pathologischen Fällen vermindert sich die Menge des Caseïns beträchtlich; dies ist selbst in dem Blute schwangerer oder stillender Frauen der Fall. Das Caseïn kann dann selbst in so geringer Menge vorkommen, dass es durch Reagentien nicht mehr nachgewiesen wird.

Diese Thatsachen sind bei schwangeren oder kürzlich entbundenen, an Rose, Brustentzündungen, Kindbettfieber, Hautwassersucht u. s. w. leidenden Frauen nachgewiesen worden.

Es wäre interessant, diese Thatsachen mit der Abwesenheit der Milchabsonderung in Beziehung zu bringen.

Analoge krankhafte Zustände erklären auch die Abwesenheit des Caseïns in dem Blute todtgeborener Kinder, während das Blut von lebenden Neugeborenen (Kindern und Thieren) viel Caseïn enthält.

Ob das Caseïn, das durch Reagentien nicht nachgewiesen werden kann, coagulirt oder mit den Blutkörperchen vereinigt ist, oder aus dem Organismus ausgeschieden worden ist, oder auch in eine isomere eiweissähnliche Verbindung übergegangen, ist eine Frage, die wir bis jetzt noch nicht definitiv beantworten können.

Das Blut castrirter Thiere (Ochse, Hammel) enthält eine ziemlich bedeutende Menge Caseïn. Versuche in der Absicht angestellt, zu erforschen, ob dies auch bei nicht castrirten Thieren der Fall ist, zeigten uns, dass das Blut des Stiers und des Widders Caseïn in nicht unbeträchtlicher Menge enthält; bei dem Blute des Stiers bemerkten wir aber bei verschiedenen Individuen verschiedenen Caseïngehalt.

Das Blut eines Ebers gab uns kein Caseïn, während das einer Sau kleine Mengen lieferte.

Wir untersuchten ferner, ob der Zustand des Nüchtern- oder des Gesättigtseins einen Einfluss auf die in dem Blute enthaltene Menge Caseïn haben könnte. Die in dieser Richtung angestellten Versuche gaben uns durch ihre Variationen interessante Resultate; diese Untersuchungen sind aber noch nicht weit genug gediehen, um über diese Frage auf absolute Weise entscheiden zu können. Dasselbe gilt von dem Einflusse der Nahrungs-

mittel auf die Gegenwart und die Menge des in dem Blute enthaltenen Caseïns.

Bildet nun das Caseïn ein Nahrungsmittel, das weit geeigneter zur Assimilation ist, als die andern eiweissartigen Substanzen? Wohl möchte man versucht sein, dies anzunehmen, wenn man die letzterwähnten Thatsachen mit den Ernährungserscheinungen bei dem Foetus auf Kosten eines an Caseïn reichen Blutes vergleicht.

Es steht fest, dass in dem Blute säugender gesunder Weibchen das Caseïn sich in der grössten Menge findet, und dass das unter diesen Umständen aufgefangene Blut sich vollkommen zur Darstellung des Caseïns eignet. Die Methoden der Ausziehung und der Reinigung sind mindestens eben so einfach, als ob es sich um die Darstellung des Caseïns aus der Milch handelte. Die Gegenwart des Caseïns in bedeutender Quantität in der Milch der Milchkühe veranlasste uns Zucker in demselben Blute zu suchen.

Bis jetzt haben wir keine bedeutenden Mengen Blut zur Untersuchung verwendet, aber bei Anwendung eines Liters Blut wurden durch die Trommer'sche Probe kleine Mengen von Zucker durch die Bildung eines gelben Kupferoxydulhydratniederschlags angedeutet. Es ist zu bemerken, dass die in Alkohol löslichen Substanzen in der Kupferoxydlösung keinen Niederschlag hervorbrachten, während die Reduction unter dem Einflusse des mit Alkohol behandelten Rückstandes der wässrigen Lösung eintrat. Dieser Versuch deutet daher mehr auf die Gegenwart des Milchzuckers als auf die des Krümelzuckers. Nur, wenn man grössere Mengen Blut von Milchkühen verwendet, wird es möglich sein, in dieser Beziehung zu einem sicheren Resultate zu gelangen.

LI.

Ueber das Caffeïn.

Von

Med. Dr. Rochleder.

(Aus den Sitzungsberichten der kais. östr. Akademie der Wissenschaften. Novbr. 1849 und Juli 1850.)

I.

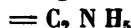
Bei der Untersuchung des Caffeïn erhielt ich eine Reihe von Zersetzungsproducten, deren Entstehung sich ungezwungen erklären lässt, wenn man das Caffeïn aus drei Gruppen von Elementen bestehend betrachtet.

Die erste dieser drei Gruppen ist der Cyanwasserstoff



$= C_2\,N\,H$

die zweite Methylin

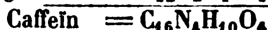


$= C_2\,N\,H_5$

die dritte hat die Zusammensetzung



$= C_{12}N_2H_4\,O_4$



Caffeïn $= C_{16}N_4H_{10}O_4$

Bei der Behandlung des Caffeïn mit oxydirenden Substanzen wird der Cyanwasserstoff von den übrigen Gruppen getrennt, das Methylin bleibt unzersetzt, die dritte Gruppe nimmt 1 Aeq. Sauerstoff und 3 Aeq. Wasser auf, es entsteht eine Säure, die ich Amalinsäure genannt habe



$= C_{12}H_7N_2O_8$.

Bei weiter gehender Einwirkung des Sauerstoffes wird diese Säure zersetzt, es entsteht ein dem Chlolesterin täuschend ähnlicher Körper von der Zusammensetzung



$= C_{10}H_6N_2O_6$;

ich nenne ihn Cholestrophan. Aus diesen Thatsachen, zusammengehalten mit den Resultaten meiner Untersuchung der Säuren Caffeïn haltender Pflanzen, so wie mit jenen, der von Liebig gemachten Untersuchung der Bestandtheile der Fleischflüssigkeit ergeben sich folgende Schlüsse:

I. Das Caffeïn



$C_{16}H_{10}N_4O_4$

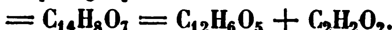
hat die Formel



$= C_2NH,\ C_2H_5N,\ C_{12}H_4N_2O_4$.

II. Alle Caffeïn haltenden Pflanzen, die bis jetzt untersucht wurden, enthalten eine Säure von 14 Aeq. Kohlenstoff; von diesen sind 12 Aeq. in einer Gruppe $C_{12}H_6O_5$ enthalten, zwei weitere Aeq. Kohle sind als Oxalsäure, Aldehyd der Ameisensäure oder Ameisensäure darin, mit Sauerstoff oder Sauerstoff und Wasserstoff verbunden.

III. Die Säure in den Samen von Coffea arabica und den Blättern von Ilex paraguayensis hat die Formel



$$= C_{14}H_8O_7 = C_{12}H_6O_5 + C_2H_2O_2.$$

Die Säure der Kaffeebohnen, deren Erdsalze die grüne Farbe der Kaffeebohnen bedingen, und die durch Oxydation aus der vorhergehenden entsteht, hat die Formel



$$= C_{14}H_7O_8 = C_{12}H_6O_5 + C_2HO_3.$$

Die Säure der Blätter von Thea bohea hat die Formel



$$= C_{14}H_6O_8 = C_{12}H_6O_5 + C_2O_3.$$

Aus diesen gepaarten Säuren, deren Paarling $C_{12}H_6O_5$ ist, der von der zweiten Gruppe getrennt werden kann, entsteht das Caffeïn in diesen Pflanzen.

Die Gruppe $C_{12}H_4N_2O_4$ entsteht aus der Gruppe $C_{12}H_6O_5$ durch Aufnahme von Sauerstoff und Ammoniak unter Abscheidung von Wasser.

Die Gruppe 1 und 2 nämlich Cyanwasserstoff und Methylin entsteht aus der Gruppe



$$C_2O_3,\ C_2H_2O_2 \text{ und } C_2H_1O_3.$$

Ich erinnere nur daran, dass Cyan nichts ist, als ameisensaures Ammoniak weniger Wasser. und das Methylin ist eine Methyl-Verbindung. Wurtz hat es aus cyansaurem Methyloxyd dargestellt. Die Natur hat aus Ameisensäure oder deren Aldehyd das Methyl durch Reduction dargestellt, wie wir aus den Methylverbindungen durch Oxydation die Ameisensäure darstellen.

IV. Wenn das Caffeïn in den Körper aufgenommen, genossen wird, muss es eine Oxydation erleiden durch den eingeathmeten Sauerstoff. Bei der Oxydation, wie aus den oben angeführten Versuchen hervorgeht, wird die erste Gruppe, das Cyan sich von den beiden andern trennen. Der Anfang aller Oxydation des Cyan kann nur die Bildung von Cyansäure sein. Das Methylin widersteht der kräftigsten Oxydation. Die dritte Gruppe



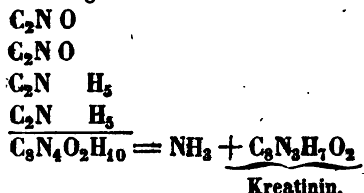
$= C_{12}H_4N_2O_4$

geht zuletzt über in Cholestrophan



$= C_{10}H_6N_2O_6$.

In 2 Aeq. Cyansäure und 2 Aeq. Methylin haben wir die Elemente von einem Aeq. Ammoniak und einem Aeq. Kreatinin wie folgende Formel zeigt:



$$\begin{array}{l} C_2N\,O \\ C_2N\,O \\ C_2N\quad H_5 \\ \underline{C_2N\quad H_5} \\ C_8N_4O_2H_{10} = NH_3 + \underbrace{C_8N_3H_7O_2}_{\text{Kreatinin.}} \end{array}$$

Kreatinin und Ammoniak finden wir im Harne wieder. Treten aber bevor 4 Aeq. Wasser mit dem Kreatinin zusammen, so haben wir Kreatin oder den Hauptbestandtheil der Fleischflüssigkeit:



$$C_8N_3H_7O_2 + 4\,\text{Aeq.} = C_8N_3H_{11}O_6 = \text{Kreatin.}$$

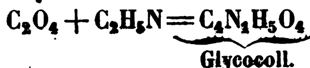
Das Cholestrophan



$= C_{10}H_6N_2O_6$

hat die Zusammensetzung der Inosinsäure der Fleischflüssigkeit weniger 4 Sauerstoff. Nimmt Cholestrophan noch 4 Aeq. Sauerstoff auf, so ist die Bildung von Inosinsäure gegeben.

Wird das Cyan nach seinem Uebergange in Cyansäure Ammoniak aufnehmen, dessen Entstehung oben gezeigt ist, so bildet sich Harnstoff. Lehmann hat gezeigt, dass nach Genuss von Kaffee, Harnstoff im Urin in grösserer Menge erscheint. Wird aber die Cyansäure unter Aufnahme von Wasser zerfallen in Kohlensäure und Ammoniak, so wird, wenn dieses Ammoniak frei wird und die Elemente der Kohlensäure bei dem Methylin zurückbleiben, das Glycocoll der Galle entstehen können.



$$C_2O_4 + C_2H_5N = \underbrace{C_4N_1H_5O_4}_{\text{Glycocoll.}}$$

Wird das Glycocoll als fumarsaures Ammoniak betrachtet, so lässt sich analog das Sarkosin, welches mit Harnstoff verbunden, das Kreatin des Fleisches darstellt, als fumarsaures Methylin betrachten.



$$C_4H_1O_3,\ C_2H_5N_1HO = \underbrace{C_6H_7N_1O_4}_{\text{Sarkosin.}}$$

Ueber die Möglichkeit der Entstehung von Fumarsäure aus Caffeïn bin ich eben in Untersuchung begriffen.

V. Das Caffeïn, welches besonders auf die Muskelthätigkeit wirkt, namentlich die des Herzens, indem es im Uebermaass genossen Zittern und besonders Herzklopfen erzeugt, verdankt demnach diese seine Wirksamkeit dem Umstande, dass es unter Aufnahme von Sauerstoff übergeht in Producte, die mit Kreatin und Inosinsäure, den Hauptbestandtheilen der Fleischflüssigkeit, entweder identisch, oder doch gleich zusammengesetzt sind, wodurch die Ansicht Liebig's über die Wirkungsweise der Arzneimittel bestätigt wird.

Dass das Herz, der kreatinreichste Muskel, am meisten durch genossenes Caffeïn afficirt wird, erklärt sich von selbst.

VI. Bei Personen, die grösstentheils stickstoffarme Nahrungsmittel geniessen, bei der ärmeren Volksclasse, die stärke- und fettreiche Substanzen geniesst, aus denen sich kein Kreatin, keine Inosinsäure bilden kann, wird der Genuss caffeïnhaltiger Substanzen bis auf einen gewissen Grad den Mangel an Fleisch und Fleischbrühe (kreatin- und inosinsäure-haltigen Nahrungsmitteln) ersetzen. Der Genuss des Kaffees oder Thee kommt daher hauptsächlich nur bei Personen vor, die weniger Fleischkost und mehr Mehlspeisen geniessen. Nach mehrwöchentlicher reiner Fleischkost fängt der Kaffee an zu widerstehen, man ist kaum im Stande, ihn zu geniessen. Merkwürdig ist es und unerklärlich, wie der Mensch so verschiedene Materien, wie die Kaffeebohnen, Blätter des Thee, Guarana und die Blätter von Ilex paraguayensis instinctmässig gewählt hat, um einen ihm unbekannten Zweck dadurch zu erreichen.

Ich bitte die Akademie diesen schwachen Versuch, Licht in das Gebiet der Thier- und Pflanzenphysiologie zu bringen, mit Nachsicht zu beurtheilen und mir eine der früheren gleiche Summe (200 fl. C. M.) zum Ankauf von Caffeïn zu bewilligen, um diese Versuche gänzlich vollenden zu können.

II.

Die kais. Akademie der Wissenschaften hat mich zu wiederholten Malen mit Geldbeiträgen zum Ankaufe von Caffeïn un-

terstützt. Ich habe die Untersuchung beendiget, und theile die Resultate derselben in den folgenden Zeilen mit.

Um über die Constitution des Caffeïn Aufschluss zu erhalten, habe ich die Producte untersucht, die es unter dem Einflusse oxydirender Substanzen liefert. Als das zweckmässigste Oxydationsmittel hat sich das Chlor herausgestellt.

Wenn ein dicker Brei von Caffeïn und Wasser mit Chlor behandelt wird, verschwindet nach und nach das Caffeïn. Je nachdem die Einwirkung des Chlor längere oder kürzere Zeit gedauert hat, und der Chlorstrom schneller oder langsamer durchgeleitet wurde, in welchem ersteren Falle die Flüssigkeit sich bis auf 50° C erwärmt, ist entweder alles Caffeïn zersetzt oder ein Theil noch unverändert geblieben, und in der Flüssigkeit ein Gemenge von verschiedenen Substanzen enthalten.

Eines dieser Producte, welches ich mit dem Namen *Chlorcaffeïn* bezeichnen will, ist nur dann in der Flüssigkeit enthalten, wenn die Einwirkung des Chlor unterbrochen wird, ehe noch alles Caffeïn zersetzt ist. Ein zweites Product, die *Amalinsäure*, ist in der Lösung, wenn die Einwirkung des Chlor nur kurze Zeit gedauert hat, neben Chlorcaffeïn, wenn sie länger fortgedauert, neben einem Körper, den ich *Cholestrophan* nenne, der durch Oxydation aus der Amalinsäure entsteht. Neben diesen Substanzen befindet sich in der Flüssigkeit das salzsaure Salz einer Base, des *Methylamin.*

Wird die Flüssigkeit, die man nach Einleiten von Chlor in einen Brei von Wasser und Caffeïn erhalten hat, im Wasserbade verdunstet, so entweichen Chlor, Salzsäure und ein nach Chlorcyan riechender, die Augen zu Thränen reizender Körper, und es scheiden sich kleine farblose körnige Krystalle ab, deren Menge fortwährend zunimmt. Vermehrt sich die Menge dieser Krystalle nicht mehr, so lässt man die Flüssigkeit unter öfterem Umrühren erkalten und filtrirt sie von den Krystallen ab. Die Krystalle, welche man erhält, sind unreine *Amalinsäure.*

Ist die Einwirkung des Chlor eine kurzdauernde gewesen, so scheidet sich ein anderer Körper, das Chlorcaffeïn, unmittelbar nach der Amalinsäure oder mit den letzten Mengen derselben in weissen, leichten Flocken und Rinden aus. Wird die Lösung von diesem unreinen Chlorcaffeïn abfiltrirt und weiter im Wasserbade verdunstet, so bleibt nach längerem Verdunsten,

wobei sich beständig Salzsäure verflüchtigt, ein röthlich gelber Syrup, der nach dem Erkalten erstarrt. Man presst diese Masse zwischen doppelten feinen Linnen aus. Dadurch erhält man eine beinahe farblose krystallinische Masse, während ein roth-gelbes, honigartiges Fluidum abfliesst. Die krystallinische Masse ist unreines *Cholestrophan*, in der dicken Flüssigkeit ist *salzsaures Methylamin* enthalten.

Chlorcaffeïn.

Die erste Einwirkung des Chlor auf das Caffeïn besteht in der Bildung des Chlorcaffeïn. Ein Aequivalent Wasserstoff wird dem Caffeïn entzogen und durch ein Aequivalent von Chlor ersetzt. Die Formel des Chlorcaffeïn ist demnach $C_{16}H_9ClN_4O_4$. Ich übergehe hier die analytischen Daten, welche zur Aufstellung dieser Formel geführt haben, da ich überhaupt auf die Erzeugung chlor- oder bromhaltiger Substitutionsproducte keinen Werth lege, da sie nirgends in der Pflanzen- und Thierwelt angetroffen werden. Es wird erst dann von Interesse sein, das Chlorcaffeïn näher zu untersuchen, wenn es gelungen sein wird, das Chlor gegen Amid, Schwefel oder Schwefelcyan auszutauschen. Es ist leicht, diesen Körper in reinem Zustande zu erhalten. Man löst das unreine Chlorcaffeïn, wie es nach der oben angegebenen Weise erhalten wird, in kochendem Wasser auf, filtrirt und lässt die Lösung erkalten, wo sich die Substanz als leichte, voluminöse Masse absetzt. Durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren ist der Körper rein. Aus Alkohol krystallisirt er in kleinen Nadeln. Setzt man die Formel des Caffein — $C_2NH + C_2H_5N + (C_8N_2O_4, C_4H_4)$, so ist die Formel des Chlorcaffeïn $= C_2NCl + C_2H_5N + (C_8N_2O_4, C_4H_4)$. Wenn bei weiter fortgesetzter Einwirkung des Chlor sich die Gruppe $(C_8N_2O_4, C_4H_4)$ oxydirt, trennt sich das Chlorcyan von derselben und das Methylamin $= C_2H_5N$ verbindet sich mit der Salzsäure, die durch das Chlor in Folge von Wasserzersetzung gebildet wurde.

Amalinsäure.

Die Gruppe $(C_8N_2O_4, C_4H_4)$, welche mit C_2NH und C_2H_5N im Caffeïn verbunden ist, ist die Verbindung von der Urylsäure $C_8N_2O_4$, die in der Harnsäure mit $C_2N_2H_2$ (d. i. Harnstoff, we-

niger zwei Aequivalenten Wasser oder Amid der Cyansäure) gepaart enthalten ist, mit den Elementen von zwei Aequivalenten Elayl (C_2H_2). Ich will diesen hypothetischen Körper mit dem Namen Bielurylsäure bezeichnen.

So wie bei der Behandlung der Harnsäure mit oxydirenden Substanzen die Urylsäure Sauerstoff und Wasser aufnimmt und in Alloxantin übergeht, so nimmt die Bielurylsäure des Caffeïns Sauerstoff und die Elemente des Wassers auf, und verwandelt sich in Amalinsäure. Bei der Oxydation der Harnsäure entsteht aus $C_2N_2H_2$ durch Wasseraufnahme Harnstoff, bei der Oxydation des Caffeïn entsteht eine andere Base, das Methylamin. Aus der Zusammensetzung der Amalinsäure geht hervor, dass das Alloxantin von Liebig und Wöhler zwei Aequivalente Wasser gebunden enthält, seine Formel ist dann $C_8H_3N_2O_8 + 2HO$, und es entsteht aus der Urylsäure $C_8N_2O_4$ durch Aufnahme von einem Aequivalent Sauerstoff und drei Aequivalenten Wasser; $C_8N_2O_4 + 3HO + O = C_8H_3N_2O_8$. Der Körper $C_8H_3N_2O_8$ mit zwei Aequivalenten Wasser giebt krystallisirtes Alloxantin. Bielurylsäure nimmt ebenfalls ein Aequivalent Sauerstoff und drei Aequivalente Wasser auf und geht dadurch in Amalinsäure über: $C_8N_2O_4$, $C_4H_4 + 3HO + O = C_8N_2H_3O_8$, $C_4H_4 = C_{12}H_7N_2O_8$, oder Alloxan mehr zwei Aequivalenten Elayl.

Wenn die Formel des Alloxantin $= C_8N_2H_3O_8$ ist, so besteht die Bildung des Alloxan blos in der Aufnahme von einem Aequivalente Sauerstoff. $C_8N_2H_3O_8 + O = C_8N_2H_3O_9$, welches mit einem Aequivalente Wasser krystallisirtes Alloxan bildet $= C_8N_2H_3O_9 + HO$.

Um die Amalinsäure rein zu erhalten, wird die unreine Säure, wie sie auf die oben angegebene Art erhalten wird, mit absolutem Alkohol ausgekocht, in dem sie sehr wenig löslich ist. Durch Auflösen in siedendem Wasser kann sie bei langsamem Abkühlen in ziemlich grossen Krystallen erhalten werden. Sie ist farblos, wird an der Luft rosenroth, und hat in ihrem Aussehen täuschende Aehnlichkeit mit Alloxantin. Ihre Lösung, mit Eisenoxydulsalzen und Alkali versetzt, wird dunkel indigoblau gefärbt. Die Krystalle sind wasserfrei, verlieren, im leeren Raume getrocknet, bei 100° C. nichts an Gewicht. Sie röthen schwach blaues Lackmus. Durch Kali, Natron und Barytlösung werden sie veilchenblau gefärbt, beim Erwärmen, besonders

bei Ueberschuss an Alkali, verschwindet die Farbe, es entsteht bei Anwendung von Kali und Natronlösung eine farblose Flüssigkeit, bei Anwendung von Baryt ein weisser, gallertartiger Niederschlag. Beim Erhitzen wird die Substanz gelb, dann braungelb, und löst sich in Wasser dann mit der Farbe des übermangansauren Kali auf. Die Amalinsäure färbt nach einiger Zeit die Haut roth und ertheilt ihr einen widrigen Geruch. Die Lösung der Säure reducirt Silbersalzlösungen zu schwarzen Flocken von metallischem Silber.

Die Zusammensetzung ist folgende:

			berechnet	gefunden im Mittel
12	Aequivalente	Kohlenstoff	42,10	41,97
7	"	Wasserstoff	4,09	4,24
2	"	Stickstoff	16,37	16,46
8	"	Sauerstoff	37,44	37,33
			100,00	100,00

Das Verhalten der Amalinsäure gegen Reagentien ist ganz das des Alloxantins. Dadurch ist bewiesen, dass das Alloxantin wirklich in der Amalinsäure als solches enthalten ist, und der oben auseinandergesetzte Zusammenhang in der That besteht.

Murexoïn.

Wird die Amalinsäure mit sehr wenig Wasser befeuchtet, auf flachen Gefässen ausgebreitet mit Luft und Ammoniakdämpfen in Berührung gebracht, so färbt sie sich sogleich rosenroth, dann violett und endlich braunroth, wie Eisenoxyd. Diese Masse wird zwischen Löschpapier ausgepresst und dann so lange an der Luft liegen gelassen, bis sie nicht mehr nach Ammoniak riecht. Man löst sie entweder in warmem Weingeist oder in Wasser von 90° C. und lässt die Lösung erkalten. Das Murexoïn krystallisirt beim Erkalten in zinnoberrothen Krystallen aus. Die Krystalle sind vierseitige Prismen, zwei Flächen werfen das Licht mit goldgelber Farbe zurück. Beim Druck des Polirstahls nimmt das Murexoïn Metallglanz und Goldfarbe an. Die Lösung in Wasser lässt sich nicht von einer Lösung des Murexid unterscheiden. Die Lösung wird durch Kalilösung nicht wie Murexid-Lösungen blau, sondern entfärbt. Das Murexoïn wird im Vacuo dann bei 100° C. getrocknet. Es verflüchtigt sich theilweise unzersetzt als violetter Rauch, der sich an den kältern Stellen des Gefässes wieder verdichtet. Es muss daher kalt gemischt werden, da es sich schon bei ziemlich niederer Temperatur

verflüchtigt. Daher rührt ein Ueberschuss des Wasserstoffs in den Analysen dieses Körpers. Es wurde sowohl das im Vacuo getrocknete, als das bei 100° C. getrocknete Murexoïn, das aus Alkohol und das aus Wasser krystallisirte, analysirt. Es zeigte sich kein Unterschied in der Zusammensetzung.

0,3726 Substanz gaben 0,5918 CO_2 und 0,1710 Aq.
0,2330 „ „ 0,4510 Platin.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

				berechnet	gefunden
36	Aequivalente	Kohlenstoff	= 2700,0	43,29	43,30
23	„	Wasserstoff	= 287,5	4,61	5,09
10	„	Stickstoff	= 1750,0	28,05	27,50
15	„	Sauerstoff	= 1500,0	24,05	24,11
		Atomgewicht	= 6237,5	100,00	100,00

Die Formel $C_{36}H_{23}N_{10}O_{15} = 3. (C_4H_4) + C_{24}H_{11}N_{10}O_{15}$. Die Formel $C_{24}H_{11}N_{10}O_{15}$ ist aber das Murexid aus Harnsäure nach Liebig und Wöhler, weniger einem Aequivalent Wasser. $C_{24}H_{11}N_{10}O_{15} + HO$ ist Murexid, $C_{24}H_{11}N_{10}O_{15}, C_{12}H_{12}$ ist Murexoïn.

So wie aus drei Aequivalenten Alloxantin das Murexid entsteht, bildet sich aus drei Aequivalenten Amalinsäure das Murexoïn.

Die prachtvoll gefärbten Lösungen des Murexoïn verlieren beim Eindampfen ihre Farbe. Mit einer Säure versetzt, lassen sie dann gelblich gefärbte Krystalle fallen, wahrscheinlich das Murexan dieser Reihe.

Man erhält aus vier Unzen Caffeïn kaum mehr als anderthalb Grm. von Murexoïn in reinem Zustande.

Cholestrophan.

Je weiter die Einwirkung des Chlor fortgeschritten ist, desto weniger erhält man Amalinsäure und desto mehr von dem Cholestrophan, welches sich direct durch Oxydation der Amalinsäure darstellen lässt. Dieser Körper wird rein erhalten, wenn man das unreine Cholestrophan, so wie es nach der anfangs erwähnten Weise erhalten wird, in Weingeist auflöst und die heisse Lösung langsam abkühlen lässt. Bei schnellem Abkühlen erhält man kleine irisirende Blättchen, bei langsamem Abkühlen zolllange und breite silberglänzende farblose durchsichtige Blätter. Dieser Körper verflüchtigt sich schon bei 100° C. in Form

eines Rauches, der sich an kalten Gegenständen in Form irisirender Krystallblätter ansetzt.

Seine Zusammensetzung ist folgende:

		berechnet	gefunden im Mittel
10	Aequivalente Kohlenstoff	42,25	42,00
6	„ Wasserstoff	4,22	4,25
2	„ Stickstoff	19,71	20,00
6	„ Sauerstoff	33,82	33,75
		100,00	100,00

Wenn zu einem Aequivalente Amalinsäure ein Aequivalent Sauerstoff tritt und ein Aequivalent der Ameisensäure austritt, entsteht das Cholestrophan.



$$\underbrace{C_{12}H_7N_2O_8}_{\text{Amalinsäure}} + O - \underbrace{C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure}} = \underbrace{C_{10}H_6N_2O_6}_{\text{Cholestrophan.}}$$

Das Cholestrophan steht zur Amalinsäure in demselben Verhältnisse wie die Parabansäure zum Alloxantin, es ist Parabansäure mehr zwei Aequivalente Elayl.



$$C_{10}H_6N_2O_6 = C_4H_4 + \underbrace{C_6H_2N_2O_6}_{\text{Parabansäure.}}$$

Um diesen Zusammenhang durch das Experiment nachzuweisen, wurde Cholestrophan mit Kalilauge gekocht. Unter Entwicklung eines ammoniakalischen Geruches verschwindet das Cholestrophan. Die Kalilauge enthält viel Kohlensäure, und mit Salpetersäure in geringem Ueberschuss versetzt giebt sie mit salpetersaurer Silberoxydlösung einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd. Als Cholestrophan in einem Destillir-Apparate mit Natronlösung gekocht wurde, schied sich schwerlösliches oxalsaures Natron aus. Die in Salzsäure condensirten Dämpfe wurden durch Behandeln mit Platinchloridlösung, Verdampfen in Wasserbad, Waschen mit einem Gemenge von Alkohol und Aether und Analyse des Platindoppelsalzes als Ammoniak erkannt. Ich konnte nicht ermitteln, in welcher Form C_4H_4 bei dieser Zersetzung austritt.

Diese Zersetzung ist dieselbe, wie die Parabansäure oder Oxalursäure sie erleiden. Setzen wir die beschriebenen Producte neben einander und zur Seite die entsprechenden Oxydationsproducte der Harnsäure, so haben wir folgende zwei Reihen:

Urylsäure (hypot.)	Bielurylsäure (hypot.)
$C_8N_2O_4$	$C_8N_2O_4,C_4H_4=C_{12}N_2H_4O_4$
Alloxantin	Amalinsäure
$C_8N_2H_3O_8+2HO=C_8N_2H_5O_{10}$	$C_8N_2H_3O_8,C_4H_4=C_{12}N_2H_7O_8$
Parabansäure	Cholestrophan
$C_6N_2O_4+2HO=C_6N_2H_2O_6$	$C_6N_2O_4,C_4H_4+2HO=C_{10}N_2H_6O_6$
Murexid	Murexoïn
$C_{24}H_{11}N_{10}O_{15}+HO=C_{24}H_{12}N_{10}O_{16}$	$C_{24}H_{11}N_{10}O_{15}, C_{12}H_{12}=C_{36}H_{23}N_{10}O_{15}$.

Wir haben hier zwei Reihen, deren Glieder sich durch zwei Aequivalente Elayl von einander unterscheiden. Es ist wahrscheinlich, dass es mehrere solcher Reihen gebe. Vielleicht giebt das Theobromin durch Oxydation die Reihe, welche zwischen die der Harnsäure und des Caffeïn gehört. Das Theobromin giebt mit Chlor behandelt Methylamid. Ziehen wir von der Formel des Theobromin ($=C_{14}H_8N_4O_4$) ein Aeq. Methylamin und ein Aeq. Cyanwasserstoff ab, so bleibt $C_{10}H_2N_2O_4$ oder $C_8N_2O_4,C_2H_2$ übrig, dies wäre die Elurylsäure, der Ausgangspunkt dieser Reihe. Ich bin mit dieser Untersuchung in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Hlasiwetz soeben beschäftigt.

So wie es also Reihen von Alkoholen giebt, die sich durch $n(C_2H_2)$ von einander unterscheiden und daraus abgeleitete Reihen von Aethern, Aldehyden und fetten Säuren, so haben wir hier ähnliche Reihen von Urylsäuren, Alloxantin, Parabansäuren, Murexiden etc. etc.

Es ist ganz gewiss, dass die in der Harnsäurereihe bekannten, in der Reihe des Caffeïn fehlenden Glieder, ebenfalls sich darstellen lassen; ich habe dies unterlassen, in der Meinung, dass die Zeit besser benützt werden kann, als mit Darstellung dieser Stoffe, nachdem einmal die Existenz dieser Reihe nachgewiesen ist.

Ein Product, was sich bei der Behandlung des Caffeïn mit Chlor bildet, ist das Methylamin, welches in der Mutterlauge der Amalinsäure und des Cholestrophans als salzsaures Salz enthalten ist. Wird diese Mutterlauge mit Alkohol vermischt, und eine Auflösung von Platinchlorid in Alkohol zugesetzt, so fällt ein blassgelber amorpher Niederschlag in grosser Menge nieder, welcher mit wasserfreiem Weingeist gewaschen, und dann in siedendem Wasser gelöst wird. Beim langsamen Erkalten schei-

det sich ein schön gelb gefärbtes Platindoppelsalz in glänzenden Blättern aus.

Die Zusammensetzung desselben ist folgende:

			berechnet	gefunden im Mittel
2	Aequivalente	Kohlenstoff	5,07	4,98
6	„	Wasserstoff	2,53	2,50
1	„	Stickstoff	5,91	—
3	„	Chlor	44,91	—
1	„	Platin	41,58	41,46
			100,00	



$$C_2H_6NCl_3Pt = C_2H_5N, ClH + PtCl_2.$$

Wird dieses Salz mit Kalilauge oder Kalkmilch gemengt in einem Destillir-Apparate erhitzt, so entweicht mit etwas Wasserdämpfen das Methylamin. Es kann in Wasser geleitet oder in Salzsäure, oder Schwefelsäure haltendem Wasser aufgefangen werden. Es besitzt täuschende Aehnlichkeit mit Ammoniak.

Das Methylamin, welches im Caffeïn und Theobromin enthalten ist, bringt diese Stoffe in Beziehung zu dem Gaultheria-Oel, welches Salicylsäure mit dem Oxyd des Methyls verbunden enthält, während in den genannten Basen dessen Amid sich befindet.

LII.

Ueber das Cinchonin.

Von

H. Hlasiwetz.

(Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. östr. Akademie der Wissenschaften Januar und März 1850.)

Für das „Cinchonin" sind bis jetzt drei Formeln geltend gemacht worden:

Liebig betrachtete es als: $C_{20}H_{11}NO$.

Später verdoppelte diese Formel Regnault, und erhöhte den H gehalt; nach ihm ist es $= C_{40}H_{24}N_2O_2$.

Endlich analysirte es neuerdings Laurent, und fand: $C_{38}H_{22}N_2O_2$. — Diese verschiedenen Angaben so ausgezeichneter Analytiker liessen vermuthen, dass die Differenzen in der

Verschiedenheit des Cinchonins selbst begründet sein könnten, und machten eine Wiederholung dieser Arbeit von Interesse.

Aus meinen Versuchen, die ich in dieser Richtung angestellt habe, geht hervor, dass bei fractionirten Krystallisationen des käuflichen $\overset{+}{Ci}$ zwei wesentlich verschiedene Körper erhalten werden, von denen der erste mit allen Eigenschaften des gewöhnlich als solchen beschriebenen $\overset{+}{Ci}$ begabt ist. Er krystallisirt in mässig grossen, glänzenden Prismen, ist ziemlich löslich in Alkohol, liefert beim Erhitzen Chinoidin, und sublimirt zum Theil als feine Krystallwolle. In einem Strom von Ammoniak, oder Wasserstoffgas sublimirt, erhält man ausgezeichnete, mehr als zolllange, glänzende Prismen.

Diesen Körper fand ich genau nach der Formel Regnault's $= C_{40}H_{24}N_2O_2$ zusammengesetzt. — Er liefert jedoch ein Platindoppelsalz, in dem C_2H_2 ausgetreten zu sein scheinen, denn nach mehreren übereinstimmenden Analysen besteht dieses aus: $(C_{38}H_{22}N_2O_2, H_2Cl_2) + (Pt_2Cl_4)$; dies wäre die Zusammensetzung des Laurent'schen Cinchonins.

Endlich kommen mit dieser Formel auch jene sublimirten, nadelförmigen Krystalle überein.

Der zweite erwähnte Körper krystallisirt aus der alkoholischen Mutterlauge des $\overset{+}{Ci}$, erscheint in schönen, rhomboidalen, festen Krystallen, die besonders aus Aether, in dem sie sich sehr leicht lösen (was dem $\overset{+}{Ci}$ nicht zukommt) von sehr beträchtlicher Grösse und Demantglanz erhalten werden.

Sie werden in der Wärme opak, schmelzen zu einer nach dem Erkalten amorphen Masse, und liefern weder für sich, noch bei der Behandlung im Ammoniak- oder Wasserstoffstrom, eine Spur von Krystallen.

Die Analysen dieses Körpers für sich, als auch die seines Platindoppelsalzes ergeben die Formel: $C_{20}H_{12}NO_2$, das ist das sogenannte *β Chinin,* auf welches zuerst v. Heiningen aufmerksam gemacht hat, der es auch als Bestandtheil des käuflichen Chinoidins nachwies.

Es wäre wohl zweckmässiger, dasselbe mit einem bestimmten Namen, als den ich „Cinchotin" vorschlage, zu bezeichnen.

Ferner enthält das käufliche Cinchonin noch nicht unbedeutende Mengen eines braunen, basischen Harzes, welches ich noch nicht näher untersucht habe, das ich aber mit Grund für Chinoidin, die unkrystallisirbare Modification des Chinins halte.

Endlich verdanke ich der Gefälligkeit des Herrn Professors Rochleder eine Sorte schön krystallisirten Cinchonins aus der Fabrik des Herrn Merk in Darmstadt, welches mir bei der Analyse die Formel ergab, die Liebig zuerst aufgestellt hat: $C_{20}H_{11}NO$.

Es ist aus diesen vorläufigen Versuchen schon jetzt ersichtlich, dass weder die Formel Liebig's, noch die Regnault's, der neuerdings von Laurent geltend gemachten, absolut weichen müssen, indem sie bestimmten Cinchoninsorten wirklich entsprechen.

Zugleich erhellt, dass eine kleine Beimengung des wahrscheinlich häufig damit vorkommenden Cinchotins hinreichen wird, um diese Formeln mit höherem C-gehalt in die mit den niedrigeren Laurent's zu verwandeln, wo die theoretischen Differenzen nahe genug an einander liegen. Nämlich

$$\left.\begin{array}{lcr} C_{20} & = & 78{,}43 \\ H_{11} & = & 7{,}18 \\ N & = & - \\ O & = & - \end{array}\right\} \left.\begin{array}{lcr} C_{40} & = & 77{,}92 \\ H_{24} & = & 7{,}79 \\ N_2 & = & - \\ O_2 & = & - \end{array}\right\} \begin{array}{lcr} C_{38} & = & 77{,}55 \\ H_{22} & = & 7{,}48 \\ N_2 & = & - \\ O_2 & = & - \end{array}$$

Dazu verlangt das Cinchotin:

$$\left.\begin{array}{lcr} C_{20} & = & 74{,}08 \\ H_{12} & = & 7{,}44 \\ N & = & - \\ O_2 & = & - \end{array}\right\}$$

Doch selbst wenn dies nicht der Fall wäre, wird man fernerhin den aufgestellten Formeln entsprechende Körper zu unterscheiden haben, mit deren näherer Charakterisirung ich mich sofort zu beschäftigen gedenke.

Von weiterem hohen Interesse wird aber dann noch das Studium der Zersetzungsproducte des $\overset{+}{Ci}$ sein, in dem vorläufig auch noch viele Angaben schwankend sind.

Abgesehen, dass es dann vielleicht nach Art der schönen Untersuchungen des Herrn Prof. Rochleder über das Caffeïn gelingen wird, über die eigentliche Constitution dieses Alkaloids einiges Licht zu erhalten, so wird es dann noch ausserdem die Aufgabe sein, von der von demselben begonnenen Reihe von

Arbeiten über den chemischen Zusammenhang ganzer Pflanzenclassen, auch den in jeder Beziehung wichtigen $\overset{+}{\text{Ci}}$ und $\overset{+}{\text{Ch}}$ (auf welches letztere auch sich dann die Arbeit erstrecken müsste), den diesen gebührenden Platz unter den Stoffen aus der Familie der Rubiaceen anzuführen.

In meiner Untersuchung des Cinchonins habe ich als weiteres Resultat gefunden, dass die Formel Regnault's für dieses Alkaloid, und zwar halbirt, die richtige sei.

Laurent's neueste Formel habe ich nie bei Anwendung von reinem Cinchonin erhalten können; nach einer Reihe sorgfältiger Analysen erhielt ich immer Zahlen, die nur für die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2$ brauchbar waren; endlich habe ich eine Platin-Doppelverbindung dargestellt, die dieselbe ausser Zweifel stellt, und zugleich beweist, dass die Formel $C_{20}H_{12}NO$ geschrieben werden müsse.

Dass diese einfachere Formel die richtige sei, scheint sich weiter noch durch die grosse Beständigkeit zu beweisen, die das $\overset{+}{\text{Ci}}$ zeigt, wenn man versucht, es durch verschiedene Agentien zu oxydiren.

Alle derartigen Versuche waren fruchtlos; ich erhielt stets reines $\overset{+}{\text{Ci}}$ wieder, wie ich es angewendet hatte; dadurch aber habe ich auch, da ich das Product immer zu analysiren für nothwendig hielt, eine Reihe von Zahlen erhalten, die mir jetzt bei der Darlegung der empirischen Formel als Bestätigung dienen können.

Aus den Behandlungen mit Chlor, mit Braunstein und Schwefelsäure, mit übermangansaurem Kali, mit Salpetersäure, mit Chlorphosphor, ferner nach dem Kochen mit saurer Platinchloridlösung, nach dem Gähren mit Emulsin, geht entweder wieder der unveränderte Atomcomplex des $\overset{+}{\text{Ci}}$ hervor, oder man erhält, wie mit Chlor, eine harzartige Masse, aus deren Lösung man mit Ammoniak wieder reines $\overset{+}{\text{Ci}}$ fällen kann.

Ich führe diese Versuche, auf die ich seiner Zeit werde ausführlicher zurückkommen müssen, hier nur dem Namen nach

an, um ihnen die folgenden übereinstimmenden Percentgehalte des C und H zu entnehmen:

	Berechnet.	I.	II.	III.	IV.	V.
20 C	77,92	77,78	77,75	78,24	78,15	78,06
12 H	7,79	7,72	7,80	7,73	7,75	7,67
N	9,09	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
O	5,13					
C		78,15	78,15	78,24	78,08	77,57
H		7,62	7,64	7,73	7,28	7,65
		Gefunden.				

Fällt man eine Lösung von $\overset{+}{Ci}$ in salzsäurehaltigem Weingeist mit $PtCl_2$, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von lichtgelber, anfangs fast weisser Farbe; analysirt man diesen Niederschlag, den ich sehr oft bei verschiedenen Gelegenheiten dargestellt habe, so erhält man Zahlen, die fast nur mit der Laurent'schen Formel in Einklang zu bringen sind (d. i. $C_{38}H_{22}N_2O_2$), und durch die man verleitet werden könnte, die Existenz derselben zu vertheidigen, oder sie wenigstens in diesen Verbindungen anzunehmen, und vorauszusetzen, dass bei der Behandlung mit $PtCl_2$ das $\overset{+}{Ci}C_2H_2$ in irgend einer Form verliert. — Darauf hinausgehende Versuche lehrten mich aber nichts derart, dagegen fand ich, dass, um ein der Formel $C_{20}H_{12}N_2O_2$ entsprechendes Platinsalz zu erhalten, man die erste Fällung des $\overset{+}{Ci}$ mit Platinchlorid von Neuem in Wasser auflösen müsse (was erst nach sehr langem Kochen möglich wird) — worauf beim Erkalten zuerst ein weisslicher, pulvriger Niederschlag herausfällt, nach längerem Stehen aber sich ein dunkelorangegelbes, sehr schön krystallisirtes Platinsalz ausscheidet, welches folgende Zusammensetzung hat:

	Berechnet.	Gefunden.	
20 C	33,3	33,1	—
12 H	3,3	3,6	—
N	—	—	—
O	—	—	—
HCl	—	—	—
Pt	27,36	27,38	27,34
2Cl	—	—	—

Atomgewicht = 360 gefunden = 359.

Ich habe dieses Platinsalz mit HS zersetzt, das Alkaloid wieder daraus abgeschieden, und nach einigem Umkrystallisiren bei der Analyse erhalten:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{20}	77,92	77,83
H_{12}	7,79	7,65
N	—	—
O	—	—

was die Richtigkeit dieser Angabe wohl bestätigen wird.

Die Cinchoninsorten des Handels sind, wie ich mich neuerdings überzeugt habe, sehr unverlässliche Präparate.

Ausser jenem, das ich mit Cinchotin gemischt fand, habe ich in einer folgenden Sendung ein schön weisses, krystallisirtes, nur ein wenig mit einem amorphen Pulver gemischtes Präparat erhalten, welches bei der Analyse

	I.	II.
C	67,04	67,11
H	7,42	7,58

ergab, also von auffallend geringerem C-gehalt war. — Ich habe es in verd. HCl gelöst, mit Ammoniak gefällt, den Niederschlag nach dem Auswaschen aus Weingeist umkrystallisirt, und es dann nach der Formel $C_{20}H_{12}NO$ zusammengesetzt gefunden. — Es wird die Richtigkeit der Angaben Laurent's nicht im Geringsten verdächtigen, wenn ich nach diesen Erfahrungen die Vermuthung ausspreche, seine Formel basire sich vielleicht auf ein Cinchonin, das möglicher Weise eine geringe Menge Cinchotin enthalten hat, dessen Kohlenstoff um 4 p. C. geringer ist, und wovon daher sehr wenig hinreichen wird, die Formel kohlenstoffärmer zu machen.

Es wird, bevor die Arbeit über das $\overset{+}{Ci}$ ganz geschlossen ist, jetzt noch am Orte sein, eine Formel zu entwickeln, die von den durch die genannten Analytiker aufgestellten in etwas abweicht, meinen Analysen jedoch eigentlich zukommt. Wenn ich mich, wie oben erwähnt, für die Regnault'sche entschied, so geschah es nur, weil auch meine Resultate dieser am nächsten stehen; berechnet man zu ihnen aber die Formel: $C_{40}H_{22}N_2O_2$, so lauten die Zahlen hierzu:

$$\begin{aligned} C &= 78{,}18 \\ H &= 7{,}49 \\ N &= 9{,}12 \\ O &= 5{,}21 \\ \hline & \;\; 100{,}00. \end{aligned}$$

wonach die geringen Differenzen ganz durch die unvermeidlichen Fehlerquellen organischer Analysen erklärt sind, bei denen der

Kohlenstoffgehalt meist etwas zu niedrig, der Wasserstoff hingegen zu hoch gefunden wird.

Dem entsprechend ist dann auch das Platindoppelsalz:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{40}	33,38	33,1	
H_{25}	3,48	3,6	
N_2	—	—	
O_2	—	—	
Cl_6	—	—	
Pt_2	27,42	27,38	27,34

$= (C_{40}H_{23}N_2O_2) + (Cl_2H_2) + (Pt_2Cl_4)$.

Dass in dieser Formel auf 1 Cinchonin 2 Platinchlorid kommen, kann dadurch erklärt werden, dass das Salz überhaupt erst bei Zusatz von HCl gebildet wird.

Es wird mein nächstes Bemühen sein, hierüber ganz Entscheidendes zu ermitteln.

LIII.

Ueber die Wurzel der Chiococca racemosa.

Von

Fr. Rochleder und Dr. *Hlasiwetz*.

(Aus dem Juni-Hefte des Jahrganges 1850 der Sitzungsberichte der math. naturw. Cl. der kaiserl. östr. Akademie der Wissenschaften.)

Die Wurzel dieser in die Familie der Rubiaceen gehörigen Pflanze wurde von François, Pelletier und Caventou untersucht. Es wurde von ihnen eine eigenthümliche Substanz darinnen entdeckt, das Caïncin, auch Caïncabitter oder Caïncasäure genannt, welche Substanz von Liebig analysirt wurde, der dafür die Formel $C_8H_7O_4$ aufstellte.

Brandes fand in dieser Wurzel einen Stoff von basischer Natur, welchen er Chiococcin nannte, welchen v. Santen für identisch mit Emetin erklärt.

Wir haben die Untersuchung dieser Wurzel wieder aufgenommen, um die in ihr enthaltenen Stoffe genauer kennen zu

lernen, ihren Zusammenhang untereinander und ihre Beziehungen zu den Stoffen festzustellen, welche in andern Pflanzen derselben natürlichen Familie vorkommen. Diese Arbeit schliesst sich an jene über Coffea arabica an, womit der Eine von uns seit längerer Zeit beschäftigt ist.

Die Caïncawurzel enthält in ihrem Holze wenig lösliche Stoffe, die grösste Menge derselben ist in der Rinde der Wurzel enthalten. Durch Stossen der bei 100° C. getrockneten Wurzel löst sich die Rinde von dem Holze ab, und kann ziemlich genau von den Holztheilen getrennt werden.

In der Rinde ist ein Stoff enthalten, der im Holze nur in äusserst geringer Menge vorkommt, der dem wässrigen Auszuge der Rinde die Eigenschaft ertheilt, durch Eisenoxyd-Salze grün gefärbt zu werden. Diese Materie ist die Kaffeegerbsäure.

Wird die Wurzelrinde mit Weingeist ausgekocht und die filtrirte Flüssigkeit mit weingeistiger Bleizucker-Lösung vermischt, so entsteht ein gelber Niederschlag, dessen gelbe Farbe von einem Gehalt an kaffeegerbsaurem Bleioxyd herrührt, er enthält nebstbei caïncasaures Bleioxyd und Bleisalze unorganischer Säuren, namentlich Phosphorsäure. Die Flüssigkeit, die von diesem Niederschlag abfiltrirt wird, giebt mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd einen sehr blassgelben Niederschlag, der grösstentheils aus caïncasaurem Bleioxyd besteht, mit kleinen Mengen von kaffeegerbsaurem Bleioxyd verunreinigt. So leicht es auf diese Art gelingt, die grösste Menge der Caïncasäure von der meisten Kaffeegerbsäure zu trennen, so schwer fällt es, die letzten Spuren Caïncasäure aus der Kaffeegerbsäure zu entfernen, und reine Kaffeegerbsäure oder ein reines kaffeegerbsaures Salz zu erhalten.

Durch Zerlegen des ersten, oben erwähnten Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und partielles Ausfällen der hiedurch erhaltenen Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung und öftere Wiederholung dieses Verfahrens gelang es, eine von Caïncasäure vollkommen reine Bleiverbindung der Kaffeegerbsäure darzustellen, welche bei der Analyse 40,83 p. C. Kohlenstoff, 4,11 Wasserstoff und 25,66 Bleioxyd gab. Daraus berechnet sich für die mit dem Bleioxyd verbundene Substanz folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
28 Aeq.	Kohlenstoff	55,08	54,91
17 „	Wasserstoff	5,57	5,52
15 „	Sauerstoff	39,35	39,57
		100,00	100,00

Die Formel:



$$C_{28}H_{17}O_{15} = C_{14}H_8O_7 + C_{14}H_8O_7, HO.$$

Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure besitzt alle Eigenschaften der Säure in den Kaffeebohnen, sie färbt Eisenoxydsalze dunkelgrün, giebt mit Bleioxyd gelbe Verbindungen, wird mit Ammoniak der Luft ausgesetzt grün, die grüne Lösung wird bei Zusatz von Essigsäure braun und wird dann durch Bleizucker blau gefällt. Mit Kali der Luft ausgesetzt wird sie braun. Mit einem Worte, sie ist identisch mit der Kaffeegerbsäure.

Die Caïncasäure wird erhalten, wenn der oben erwähnte zweite, blassgelbe Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt und etwas eingedampft, hierauf durch einige Zeit sich selbst überlassen wird. Es bildet sich ein flockiger Niederschlag, der unter dem Mikroskope als ein Haufwerk vierseitiger Prismen erscheint. Eine weitere Menge von Caïncasäure erhält man, wenn der erste gelbe Niederschlag, welchen Bleizuckerlösung in dem weingeistigen Decoct der Wurzelrinde hervorbringt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit nach Austreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit einer Bleizucker-Lösung gefällt, von dem Niederschlage die Flüssigkeit abfiltrirt und mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd ausgefällt wird. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit durch Verdampfen im Wasserbade concentrirt und sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit krystallisirt die Caïncasäure heraus. Man sammelt die aus den beiden Niederschlägen gewonnene Säure auf einem Filter, lässt die Mutterlauge abtropfen, wäscht mit wenig kaltem Wasser die Masse aus, presst sie zuletzt zwischen öfters erneutem Löschpapier aus und löst sie in der kleinsten Menge siedenden Wassers, dem eine kleine Menge Weingeist zugesetzt wurde. Die filtrirte Lösung setzt nach dem Erkalten die Caïncasäure ab, deren Menge sich beim Stehen noch etwas vermehrt. Durch vier- oder fünfmaliges Umkrystallisiren erhält man sie vollkommen rein.

Sie stellt eine rein weisse, seidenglänzende, aus feinen, verfilzten Nadeln bestehende, geruchlose Masse dar, die beim Erhitzen unter Verbreitung eines Weihrauch ähnlichen Geruches sich zersetzt, und keine Spur Asche zurücklässt. Sie löst sich in Wasser und Weingeist auf und giebt mit Eisenoxydsalzen keine Färbung, mit Bleisalzen rein weisse Niederschläge, Alkalien bewirken keine Veränderung in der Lösung. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bewirken in der wässrigen Lösung beim Erwärmen augenblicklich eine Zersetzung, es scheidet sich eine unlösliche Materie in gallertartigen Flocken aus, während ein anderer Stoff in Lösung bleibt. Die Säure verschwindet vollkommen.

Die reine bei 100° C. getrocknete Säure gab folgende Resultate bei der Analyse:

I.	0,3690	Subst. gaben	0,7903	Kohlens. u.	0,2526	Wasser
II.	0,2809	„ „	0,5982	„ „	0,1965	„
III.	0,2494	„ „	0,5335	„ „	0,1780	„
IV.	0,2980	„ „	0,6357	„ „	0,2111	„
V.	0,2144	„ „	0,4570	„ „	0,1489	„

Dies giebt auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
16 Aeq. Kohlenstoff	= 1200,0	58,18	58,40	58,08	58,34	58,18	58,13
13 „ Wasserstoff	= 162,5	7,88	7,60	7,77	7,93	7,87	7,72
7 „ Sauerstoff	= 700,0	33,94	34,00	34,15	33,73	33,95	34,15
	2062,5	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Diese Formel unterscheidet sich von jener, welche **Liebig** aufgestellt hat, um ein Aequivalent Wasser.



$$C_{16}H_{14}O_8 = C_{16}H_{13}O_7 + HO.$$

Die unter I. und II. aufgeführten Analysen waren mit Caincasäure von einer Bereitung angestellt, die Säure zu den Analysen III. und IV. war von einer andern Portion Wurzel bereitet, die Analyse V. war mit einer Säure angestellt, die aus einer dritten Portion Wurzel bereitet wurde*).

*) Alle Verbrennungen wurden in der Art ausgeführt, dass die Substanz mit chromsaurem Bleioxyd warm gemischt in die Röhre ge-

In dem weingeistigen Auszuge der Wurzelrinde ist eine gewisse Menge von Kalk enthalten, die durch Bleisalze erzeugten Niederschläge sind daher kalkhaltig, und ihr Kalkgehalt geht bei der Zerzetzung durch Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit über. Wird eine solche kalkhaltige Lösung im Wasserbade zur Syrupsdicke verdunstet und mit einer grossen Menge wasserfreiem Weingeist vermischt, so fällt eine weisse flockige Materie nieder, welche ein saures Kalksalz der Caïncasäure ist, es wurde auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen, zwischen Löschpapier gepresst und bei 100° C. getrocknet.

Die Zusammensetzung ist folgende:

I. 0,329 Subst. geben 0,607 Kohlensäure.
II. 0,1725 „ „ 0,319 Kohlensäure u. 0,118 Wasser.
III. 0,3865 „ „ 0,0535 schwefelsauren Kalk.
IV. 0,3235 „ „ 0,043 „ „

Dies entspricht folgender Formel:

					Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
160	Aeq.	Kohlenstoff	=	12000,0	50,61	50,31	50,43
145	„	Wasserstoff	=	1812,5	7,64	—	7,60
85	„	Sauerstoff	=	8500,0	35,85	—	36,50
4	„	Kalk	=	1400,0	5,90	5,69	5,47
				23712,5	100,00	—	100,00

Die Formel



$$10(C_{16}H_{13}O_7) + 4CaO + 15aq.$$

lässt sich betrachten als zusammengesetzt aus



$$= C_{16}H_{13}O_7CaO + 3[CaO + 3(C_{16}H_{13}O_7) + 5aq].$$

Die Lösung der reinen Caïncasäure in Alkohol giebt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung eine geringe Menge eines weissen Niederschlages, der bei 100° C. getrocknet folgende Zusammensetzung zeigte:

I. 0,3264 Subst. gaben 0,4184 Kohlensäure u. 0,1309 Wasser.
II. 0,3250 „ „ 0,1310 Bleioxyd.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet:

					Berechnet.	Gefunden.
16	Aeq.	Kohlenstoff	=	1200,0	34,71	34,95
13	„	Wasserstoff	=	162,5	4,70	4,45
7	„	Sauerstoff	=	700,0	20,25	20,30
1	„	Bleioxyd	=	1394,5	40,34	40,30
				3457,0	100,00	100,00

bracht und eine lange Schichte grobkörniges Kupferoxyd vorgelegt wurde. Von dem warmen Mischen rührt der geringe Wasserstoff-Gehalt in der Analyse her.

Mit dreibasisch- essigsaurem Bleioxyd erhält man aus einer Caïncasäure-Lösung einen reichlichen weissen, schleimigen, schwer auszuwaschenden Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

I. 0,5805 Substanz gaben 0,5675 Kohlensäure
II. 0,425 „ „ 0,2185 Bleioxyd.

Dies entspricht folgender Formel:

			Berechnet.	Gefunden.
48	Aeq. Kohlenstoff	= 3600,0	26,67	26,60
42	„ Wasserstoff	= 525,0	3,89	
24	„ Sauerstoff	= 2400,0	17,78	
5	„ Bleioxyd	= 6972,5	51,66	51,40
		13497,5	100,00	

Die Analyse des ersten Bleisalzes giebt etwas weniger Wasserstoff und kömmt der Formel $C_{16}H_{12}O_7$ zunächst. Diese Formel lässt sich aber weder mit den Analysen der reinen Säure noch mit den Zersetzungsproducten der Säure in Einklang bringen.

Wird Caïncasäure in concentrirter Kalilauge gelöst, einige Stücke von Kali der Lösung zugesetzt und die Mischung in einer Silberschale erhitzt, so schäumt die Masse stark auf, wird unter Gasentwicklung gelb und man erhält eine gelbbräunliche Masse, die, wenn das Erhitzen nicht zu weit gegangen ist, nach dem Auflösen in Wasser auf Zusatz von Essigsäure unter Kohlensäure-Entwicklung eine gallertartige Substanz fallen lässt. Diese Gallerte erhält man viel leichter und in grösserer Menge durch Behandlung der wässrigen Lösung von Caïncasäure mit verdünnten Säuren. Die klare Flüssigkeit wird beim Erwärmen trüb, wenn sie concentrirt war schleimig, und lässt auf Zusatz von Wasser eine flockige Masse fallen, die leicht in Weingeist löslich, in Wasser unlöslich ist, die wir mit dem Namen Chiococcasäure bezeichnen wollen.

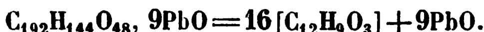
Um diese Säure rein zu erhalten, wird sie in siedendem Weingeist gelöst, woraus sie sich, wenn er hinreichend wasserhaltig war, beim Erkalten grösstentheils ausscheidet, Die gelblich gefärbte Mutterlauge ist von der ausgeschiedenen Säure wie von einem Schwamm eingesaugt. Die Masse hat viel Aehnlichkeit mit transparenter Seife. Man presst zwischen feinen Linnen die Flüssigkeit ab, löst wieder in Weingeist und wiederholt dieses Verfahren so lange, bis die weingeistige Lösung vollkommen farblos erscheint. Eine solche Lösung wird durch Wasser in

Form von Kieselsäure-Gallerte gefällt, Bleizucker-Lösung bringt in derselben einen Niederschlag von weisser Farbe hervor, der mit Weingeist gewaschen und bei 100° C. getrocknet folgende Zusammensetzung gab:

I. 0,429 Subst. gaben 0,676 Kohlensäure und 0,205 Wasser.
II. 0,114 „ „ 0,043 Bleioxyd.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet folgende Zahlen:

			Berechnet.	Gefunden.
192	Aeq.	Kohlenstoff	42,92	42,96
144	„	Wasserstoff	5,36	5,30
48	„	Sauerstoff	14,31	14,03
9	„	Bleioxyd	37,41	37,71
			100,00	100,00



$$C_{192}H_{144}O_{48}, 9PbO = 16[C_{12}H_9O_3] + 9PbO.$$

Die Gallerte selbst gab folgende Resultate bei der Analyse:

I. 0,4806 der Chiococcasäure mit Salzsäure aus der Caïncasäure dargestellt und bei 120° C. getrocknet gaben 1,2367 CO_2 und 0,3872 Aq.

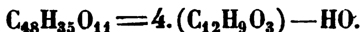
II. 0,3135 der Substanz von einer zweiten Bereitung, bei 100° C. getrocknet gaben 0,8021 CO_2.

III. 0,5335 derselben Substanz gaben 0,4157 Aq.

IV. 0,2019 Chiococcasäure gaben bei 100° C. getrocknet 0,5165 CO_2 und 0,1595 Aq.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet:

				Berechnet.		Gefunden.		
						I.	II. u. III.	IV.
48	Aeq.	Kohlenstoff	=	3600,0	70,07	70,18	69,78	69,77
35	„	Wasserstoff	=	437,5	8,52	8,95	8,65	8,78
11	„	Sauerstoff	=	1100,0	21,41	20,87	21,57	21,45
				5137,5	100,00	100,00	100,00	100,00



$$C_{48}H_{35}O_{11} = 4.(C_{12}H_9O_3) - HO.$$

Aus reiner Caïncasäure dargestellte Gallerte im Vacuo getrocknet gab; 0,4013 Substanz 1,0065 Kohlensäure und 0,319 Wasser.

Dies entspricht der Formel:

					Berechnet.	Gefunden.
12	Aeq.	Kohlenstoff	=	900,0	68,57	68,40
9	„	Wasserstoff	=	112,5	8,57	8,83
3	„	Sauerstoff	=	300,0	22,86	22,77
				1312,5	100,00	100,00

Die Säure im Vacuo getrocknet ist weiss, bei 100° C. getrocknet bekommt sie einen Stich ins Gelbgraue.

Die Chiococcasäure ist im frisch gefällten Zustande eine der Kieselgallerte ähnliche Substanz, sie trocknet zu einer durchscheinenden hornartigen Masse ein, die sich leicht zu Pulver zerreiben lässt. Beim Erhitzen wird sie schwarz, es sublimiren glänzende Krystalle, die dem Gewichte nach sehr wenig betragen, und dann destillirt ein dickflüssiges Oel von starkem Weihrauch- und Petroleum-Geruche über. Das Destillat reagirt sauer. Die Chiococcasäure enthält die Elemente von Terpenthinöl oder einem damit isomeren Körper und Ameisensäure.



$$C_{12}H_9O_3 = C_{10}H_8 + C_2H_1O_3.$$

Zieht man die Formel der Chiococcasäure von der Formel der Caïncasäure ab, so bleibt die Formel eines Kohlenhydrates übrig.



$$C_{16}H_{13}O_7 - C_{12}H_9O_3 = C_4H_4O_4.$$

Um uns zu überzeugen, ob $C_4H_4O_4$ als Essigsäure oder sonst in einer ähnlichen Form in der Caïncasäure enthalten sei, wurde folgender Versuch angestellt.

Reine krystallisirte Caïncasäure wurde mit verdünnter Schwefelsäure in einem Destillirgefässe erhitzt. Es entwickelte sich hiebei weder Kohlensäure, noch ein brennbares Gas. Die Flüssigkeit wurde mehrere Stunden lang im Wasserbade erhitzt, von der Gallerte abfiltrirt und mit Barytwasser versetzt. Der Niederschlag wurde von der Flüssigkeit getrennt und der gelöste überschüssige Baryt entfernt, durch Einleiten von Kohlensäure, Erhitzen der Flüssigkeit und Abfiltriren von dem kohlensauren Baryt. Die Flüssigkeit wurde im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Weingeist gelöst, von einigen Flocken abfiltrirt und abermals im Wasserbade zur Trockne gebracht. Es bleibt ein süsslich fad schmeckender Rückstand von schwachgelber Farbe, der beim Erhitzen den eigenthümlichen Geruch des gebrannten Zuckers giebt und durch sein Verhalten zu Kupfervitriol-Lösung und Kali sich als Traubenzucker zu erkennen gab.

Die Caïncasäure ist demnach eine gepaarte Verbindung von Chiococcasäure und einem Kohlenhydrat, welches Letztere durch Einwirkung von Säuren in Traubenzucker übergeführt und von der Chiococcasäure getrennt wird. Daher kömmt es auch, dass die Caïncasäure mit Kalihydrat im Ueberschuss erwärmt den Geruch nach Metaceton von sich giebt, was bei der Chiococcasäure nicht mehr der Fall ist.

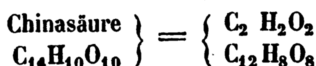
Diese Art der Zusammensetzung stellt die Caïncasäure neben das Salicin, Phlorrhizin und Amygdalin, welche ebenfalls gepaarte Verbindungen sind, die ein Kohlenhydrat (indifferentes) enthalten.

Die Chiococcasäure steht zu der Caïncasäure in demselben Verhältnisse, wie die Gallussäure zur Gerbsäure,



Caïncasäure	$= C_{16}H_{13}O_7$	Gerbsäure	$= C_{18}H_8O_{12}$
Chiococcasäure	$= C_{12}H_9\ O_3$	Gallussäure	$= C_{14}H_4O_8$
	$C_4\ H_4\ O_4$		$C_4\ H_4O_4$

Wenn wir die Formeln der Säuren neben einander setzen, die in verschiedenen Pflanzen der Familie der Rubiaceen vorkommen, so stellt sich eine interessante Analogie in ihrer Constitution heraus.



$$\left.\begin{matrix}\text{Chinasäure}\\ C_{14}H_{10}O_{10}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C_2\ H_2O_2\\ C_{12}H_8O_8\end{matrix}\right.$$

Diese Gruppirung erklärt die Erscheinungen bei der trocknen Destillation, welche Wöhler untersucht hat. Die Gruppe $C_2H_2O_2$ zerfällt in C_2O_2, welches als Kohlenoxyd entweicht, während der Wasserstoff theils zu noch unzersetzter Chinasäure tritt und diese in Benzoësäure und salicylige Säure umwandelt;



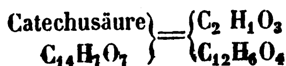
$$C_{14}H_{10}O_{10} + H_2 - 6aq = C_{14}H_6O_4,$$

theils zu dem aus der Gruppe $C_{12}H_8O_8$ entstandenen Chinon tritt und dieses in Hydrochinon verwandelt.



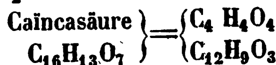
$$\left.\begin{matrix}\text{Kaffeegerbsäure}\\ C_{14}H_8O_7\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C_2\ H_2O_2\\ C_{12}H_6O_5\end{matrix}\right.$$

Die Gruppe $C_2H_2O_2$ geht durch Oxydation in $C_2H_1O_3$ über und es entsteht die Viridinsäure, sie kann auch von der Gruppe $C_{12}H_6O_5$ getrennt werden, wobei diese Letztere in $C_{12}H_5O_6$ übergeht.



$$\left.\begin{matrix}\text{Catechusäure}\\ C_{14}H_7O_7\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C_2\ H_1O_3\\ C_{12}H_6O_4\end{matrix}\right.$$

Durch die trockne Destillation entsteht das Brenzcatechin $C_{12}H_6O_4$ oder $C_6H_3O_2$.



$$\left.\begin{matrix}\text{Caïncasäure}\\ C_{16}H_{13}O_7\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C_4\ H_4O_4\\ C_{12}H_9O_3\end{matrix}\right.$$

Durch schmelzendes Alkali oder verdünnte Säuren in der Wärme wird die Chiococcasäure $C_{12}H_9O_3$ von der Gruppe 2. $(C_2H_2O_2)$ getrennt, und Letztere in Traubenzucker verwandelt oder zerstört.

Auf diese Art betrachtet, besteht ein inniger Zusammenhang zwischen diesen Stoffen, so wie zwischen der Caïncasäure und Kaffeegerbsäure, die in einer und derselben Pflanze neben einander vorkommen. Die Kaffeegerbsäure enthält die Gruppe $C_2H_2O_2$, die Caïncasäure die Gruppe $2.(C_2H_2O_2)$. Die Kaffeegerbsäure enthält eine zweite Gruppe $C_{12}H_6O_5$, die Caïncasäure die Gruppe



$$C_{12}H_8O_3 = C_{12}H_6O_5 + 3Aq - O_5.$$

Unter Aufnahme von Wasser und Abscheidung von Sauerstoff geht die Kaffeegerbsäure in dieser Pflanze in die Caïncasäure über.

Es bleibt noch der brechenerregende Stoff der Caïncawurzel zu untersuchen, womit wir so eben beschäftigt sind.

LIV.

Ueber die Wurzel der Cephaëlis Ipecacuanha.

Von

Erwin Willigk.

(Aus dem Julihefte des Jahrganges 1850 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kaiserl. östr. Akademie der Wissenschaften.)

Die Wurzel der *Cephaëlis Ipecacuanha* wurde von Pelletier untersucht; er fand in der Rinde dieser Wurzel: Fett, ätherisches Oel, Wachs, Gummi, Stärke, Emetin, Gallussäure und Holzsubstanz; in dem holzigen Kern einen eigenthümlichen Extractivstoff, und die eben genannten Körper mit Ausnahme des Wachses.

Ich habe mich mit der Wurzel dieser in die Familie der *Rubiaceen*, Abtheilung der Kaffeegewächse gehörigen Pflanze beschäftigt, um die Natur der darin enthaltenen Stoffe genauer zu ermitteln.

Ich fand, wie schon Pelletier angegeben hat, kleine Mengen von *Fett* und Spuren eines ekelhaft riechenden ätherischen Oeles, Gummi, Stärke, Pektin, Emetin, Holzfaser und eine eigenthümliche Säure, die von Pelletier irrthümlich für Gallussäure gehalten wurde.

Die Resultate dieser Untersuchung sind in den folgenden Zeilen niedergelegt.

Stärke und Pektin.

Wenn man die zerstossene Wurzel mit Wasser auskocht, erhält man eine bräunlich gefärbte gelatinöse Flüssigkeit von ekelhaftem Geruch, die durch grobe Leinwand durchgeseiht wurde.

Die auf diese Weise von der Holzfaser getrennte Flüssigkeit wurde mit viel Wasser verdünnt und durch Papier filtrirt; hiebei bleibt auf dem Filter ein schleimiger schwierig auszuwaschender, grau gefärbter Rückstand, der zu einer schwarzbraunen harten bröckligen Masse eintrocknet; diese mit Wasser gekocht, giebt eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, in der sich ein Gehalt an Stärke mit Leichtigkeit nachweisen lässt; wird aber das Auskochen mit Wasser vorgenommen, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, so erhält man eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, die auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure gallertartige Flocken fallen lässt, die alle Eigenschaften der Pektinsäure besitzen.

Gummi und phosphorsaure Salze.

In der abfiltrirten Flüssigkeit ist ausser Emetin und einigen Salzen eine nicht unbedeutende Quantität von Gummi enthalten.

Wird die Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von Bleizucker vermischt, so entsteht ein Niederschlag von bräunlicher Farbe, der sich bei näherer Untersuchung grösstentheils aus phosphorsaurem Bleioxyd bestehend zeigte; die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyde von Neuem einen Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt wurde.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf die Hälfte eingedampft und mit Alkohol von 98 p.C. im Ueberschuss versetzt; es fiel eine weisse Substanz zu Boden, die abfiltrirt, ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet wurde.

Sie war im Wasser leicht löslich, gab, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, Traubenzucker, und hinterliess nach dem Verbrennen einen feuerfesten Rückstand, der 1,14 p. C.

betrug. Die Analyse gab: 44,45 p.C. Kohlenstoff und 6,31 p.C. Wasserstoff, was der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ entspricht, welche die Zusammensetzung des Gummi repräsentirt.

In der vom Gummi abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit ist die eigenthümliche Säure der *Ipecacuanha* enthalten.

Die von der Fällung mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit lässt, mit starkem Alkohol vermischt, ein Gummi-Bleisalz von weisser Farbe fallen, das mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt und eingedampft, die grösste Menge Gummi liefert.

In den letzten Mutterlaugen ist das Emetin enthalten.

Ipecacuanha-Säure.

Um diese Säure, welche von Pelletier wegen ihrer Reaction auf Eisenoxydsalze für Galussäure gehalten wurde, rein darzustellen, wurde die gepulverte Wurzel mit Alkohol von 0,840 ausgekocht, die abfiltrirte Flüssigkeit mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyde ausgefällt, der Niederschlag mit Alkohol von 0,830 ausgewaschen und in verdünnter Essigsäure gelöst. Das phosphorsaure Bleioxyd bleibt bei dieser Verfahrungsweise zurück.

Die essigsaure Lösung wurde mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyde versetzt und der Niedersclag auf einem Filter gesammelt.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit etwas Ammoniak versetzt, wodurch von Neuem eine Fällung entstand; beide Niederschläge wurden für sich nach dem Auswaschen mit Alkohol von 98 p.C. mit Aether angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und vom Schwefelblei abfiltrirt.

Der erste Niederschlag gab bei diesem Verfahren eine hellgelbe Flüssigkeit, die im Wasserbade in einem Strome von trockner Kohlensäure eingedampft wurde, bis der Aether verflüchtigt war. Der Rückstand wurde mit Wasser vermischt, filtrirt, um ausgeschiedenes Fett zu entfernen, und hierauf mit Thierkohle digerirt; die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit von röthlich-brauner Farbe wurde im Wasserbade in einem Strome von trockner Kohlensäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, bei 100° C. getrocknet, wurde zur Analyse verwendet;

er stellt das Hydrat der *Ipecacuanha*-Säure dar. Die Resultate der Analyse sind unter Nr. I aufgeführt.

Der zweite Niederschlag wurde wie der erste behandelt, die Analyse der aus diesem gewonnenen, bei 100° C. getrockneten Säure ist unter Nr. II. angegeben.

Die so dargestellte Säure der *Ipecacuanha* ist eine amorphe röthlichbraune Masse von stark bitterem Geschmack; sie ist stark hygroskopisch, weshalb die Bestimmung ihres Wasserstoffgehaltes mit Schwierigkeiten verbunden ist; sie löst sich in Aether, leichter in Alkohol und Wasser. Die verdünnte wässrige Lösung giebt mit Bleizucker keine Fällung, mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyde entsteht ein weisser ins Braune ziehender Niederschlag, der mit Leichtigkeit Sauerstoff aus der Luft anzieht und dabei dunkler gefärbt wird; ebenso wird derselbe durch Wasserverlust dunkler, auch wenn das Trocknen bei Ausschluss des Sauerstoffes der Luft vor sich geht.

Eine Auflösung von Eisenoxydsalzen (Eisenchlorid) wird von einer Lösung der reinen Säure auch bei grosser Verdünnung grün gefärbt, bei Zusatz von Ammoniak entsteht eine violette Färbung, bei Ueberschuss desselben eine tintenschwarze Flüssigkeit, aus der sich ein schwarzbraun gefärbter Niederschlag absetzt. Silber- und Quecksilbersalze werden durch die Säure reducirt, Kupferoxydsalze geben in der Säure keinen Niederschlag, bei Zusatz von Ammoniak ensteht jedoch eine schmutzig grünbraune Fällung.

Wird eine Auflösung der reinen Säure mit Alkalien versetzt, der Einwirkung der Luft dargeboten, so tritt sehr bald eine dunkel schwarzbraune Färbung unter Absorption von Sauerstoff ein; diese Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, kommt, wiewohl in geringerem Grade, der reinen Säure sowohl als ihren Salzen zu.

Beim Erhitzen schmilzt die Säure, bläht sich auf, giebt einen durchdringenden Geruch nach Ameisensäure und hinterlässt eine blasige Kohle, die nur schwierig verbrennt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit braunrother Farbe; durch Zusatz von Wasser wird ein Zersetzungsproduct der Säure in grauen Flocken abgeschieden.

Von Salpetersäure wird sie mit dunkel rothgelber Farbe ge-

löst; bei gelinder Erwärmung tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, während die Auflösung sich gelb färbt.

Die Säure wurde bei einer Temperatur von 100° C. getrocknet der Analyse unterworfen.

I. 0,311 Substanz gaben 0,643 Kohlensäure und 0,1744 Wasser. Die Säure hinterliess unwägbare Mengen einer grauen flockigen Asche.

II. 0,2911 Substanz gaben 0,5935 Kohlensäure.

III. 0,259 Substanz gaben 0,150 Wasser. Diese Säure hinterliess folgende Menge von Asche:

0,1762 Substanz gaben 0,0015 Asche = 0,85 p. C.

Diese entspricht, auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung.

			Berechnet.	Gefunden.	
				I.	II.
14 Aeq.	Kohlenstoff	= 1050,0	= 56,37	56,36	56,11
9 „	Wasserstoff	= 112,5	= 6,04	6,23	6,22
7 „	Sauerstoff	= 700,0	= 37,59	37 41	37,66
	Atomgew.	1862,5	= 100,00.		

Die Formel $C_{14}H_9O_7$ stellt das Hydrat der Säure dar gleich $C_{14}H_8O_6 + HO$, wie sich aus der Analyse des folgenden Bleisalzes ergiebt, welches nach Abzug des Bleioxydes die Formel $C_{14}H_8O_6$ giebt. Dieses Bleisalz wurde auf folgende Weise dargestellt:

Die Wurzel wurde im Extractions-Apparate mit Alkohol von 98 p. C. befeuchtet und mit Aether ausgezogen, der filtrirte Aether auf den fünften Theil eingedampft, und die rückständige Flüssigkeit längere Zeit mit Wasser gekocht, wobei sich eine fette Substanz ausschied; von dieser abfiltrirt wurde die Flüssigkeit mit Alkohol von 98 p. C. gemischt, und mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt.

Der Niederschlag wurde mit Alkohol von 98 p. C. ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet.

0,2815 Grm. Substanz gaben 0,3356 Kohlensäure und 0,0784 Wasser.

0,1394 Grm. Substanz gaben 0,064 Bleioxyd.

Dies giebt nach Abzug des Bleioxydes für die Substanz:

			Berechnet.	Gefunden.
14 Aeq.	Kohlenstoff	= 1050,0	60,00	60,10
8 „	Wasserstoff	= 100,0	5,71	5,72
6 „	Sauerstoff	= 600,0	34,29	34,18
	Atomgewicht	= 1750,0	100,00	100,00.

Ich gehe jetzt zu der Beschreibung einiger Bleiverbindungen über, die nach verschiedenen Verfahrungsweisen aus verschiedenen Quantitäten Wurzel dargestellt wurden.

Ein neutrales Bleisalz wurde auf folgende Weise erhalten:

Die Wurzel wurde mit Alkohol von 0,850 in der Wärme digerirt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit alkoholischer Bleizuckerlösung ausgefällt, vom Niederschlage abfiltrirt und mit viel Wasser gemischt, hierauf mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Er war von brauner Farbe. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,4065 Grm. Substanz gaben 0,478 Kohlensäure und 0,1255 Wasser.

0,3505 Grm. Substanz gaben 0,1495 Bleioxyd.

Dies giebt:

			Berechnet.	Gefunden.
14 Aeq.	Kohlenstoff	= 1050,0	32,24	32,07
9 „	Wasserstoff	= 112,5	3,45	3,43
7 „	Sauerstoff	= 700,0	21,50	21,85
1 „	Bleioxyd	= 1394,5	42,81	42,65
	Atomgewicht	= 3257,0	100,00	100,00.



$$C_{14}H_9O_7 + PbO = C_{14}H_8O_6 = PbO + Aq.$$

Ein saures Bleisalz, welches 5 Aequivalente Bleioxyd auf 6 Aequivalente Säure enthält, erhielt man auf folgende Weise:

Die Wurzel wurde mit Alkohol von 0,830 kalt ausgezogen, die abfiltrirte Flüssigkeit mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, und der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen; hierauf in verdünnter Essigsäure kalt gelöst, vom Rückstand abfiltrirt, und mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyde gefällt.

Der entstandene Niederschlag wurde in Wasser zertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt; abermals mit dreibasich essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet.

Er war fein zerrieben hell bräunlichgelb gefärbt.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

0,266 Grm. Substanz gaben 0,342 Kohlensäure und 0,92 Wasser.

0,233 Grm. Substanz gaben 0,0905 Bleioxyd.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

				Berechnet.	Gefunden.
84 Aeq.	Kohlenstoff	=	6300,0	35,15	35,06
52 „	Wasserstoff	=	650,0	3,63	3,84
40 „	Sauerstoff	=	4000,0	22,31	22,26
5 „	Bleioxyd	=	6972,5	38,91	38,84
	Atomgewicht	=	17922,5	100,00	100,00.



$$C_{84}H_{52}O_{40} + 5PbO = 6(C_{14}H_8O_6) + 5PbO + 4Aq.$$

Ich lasse hier noch die Darstellungsweise und Analyse zweier basischer Bleisalze folgen. Das erste wurde erhalten, indem man die Wurzel mit Alkohol von 0,830 kalt auszog, den Alkohol filtrirte und mit weingeistiger Bleizuckerlösung ausfällte.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen, in verdünnter Essigsäure kalt gelöst, vom Rückstande abfiltrirt, wobei phosphorsaures Bleioxyd auf dem Filter blieb, und mit Alkohol von 98 p. C. gefällt, bei 100° C. getrocknet. Das Salz war braun.

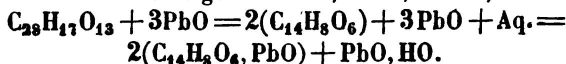
Die Analyse desselben gab folgende Zahlen.

0,390 Grm. Substanz gaben 0,383 Grm. Kohlensäure und 0,0995 Grm. Wasser.

0,3764 Grm. Substanz gaben 0,2016 Grm. Bleioxyd.

Dies giebt in 100 Theilen:

				Berechnet.	Gefunden.
82 Aeq.	Kohlenstoff	=	2100,0	26,94	26,79
17 „	Wasserstoff	=	212,5	2,72	2,83
13 „	Sauerstoff	=	1300,0	16,68	16,82
3 „	Bleioxyd	=	4183,5	53,66	53,56
	Atomgew.	=	7796,0	100,00	100,00



$$C_{28}H_{17}O_{13} + 3PbO = 2(C_{14}H_8O_6) + 3PbO + Aq. = 2(C_{14}H_8O_6, PbO) + PbO, HO.$$

Das zweite wurde auf dieselbe Art bereitet und gab in der Analyse folgende Zusammensetzung:

0,387 Grm. Substanz gaben 0,4285 Grm. Kohlensäure und 0,116 Grm. Wasser,

0,290 „ „ „ 0,3205 „ Kohlensäure und 0,085 Grm. Wasser.

Das Salz hinterliess 46,83 p. C. Bleioxyd.

				Berechnet.	Gefunden.	
					I.	II.
84 Aeq.	Kohlenstoff	=	6300,0	30,10	30,19	30,14
54 „	Wasserstoff	=	675,0	3,22	3,33	3,26
42 „	Sauerstoff	=	4200,0	20,06	19,65	19,77
7 „	Bleioxyd	=	9761,5	46,62	46,83	46,83
	Atomgew.	=	20936,5	100,00	100,00	100,00.



$$C_{84}H_{54}O_{42} + 7PbO = 6(C_{14}H_8O_6) + 7PbO + 6Aq.$$

Als die Lösung der reinen Säure, zur Controlle aus einer anderen Wurzelmenge dargestellt, mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyde gefällt, und der Niederschlag bei 100° C. getrocknet analysirt wurde, erhielt man folgende Zahlen:

0,4743 Grm. Substanz gaben 0,5781 Grm. Kohlensäure und 0,153 Grm. Wasser,

0,4129 „ „ „ 0,1695 „ Bleioxyd.

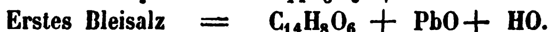
Dies giebt nach Abzug des Bleioxyds für die Substanz:

			Berechnet.	Gefunden.
14 Aeq.	Kohlenstoff	= 1050,0	56,37	56,36
9 „	Wasserstoff	= 112,5	6,04	6,07
7 „	Sauerstoff	= 700,0	37,59	37,57
	Atomgew.	= 1862,5	100,00	100,00

Die hier beschriebenen Verbindungen entsprechen hiemit folgenden Formeln:



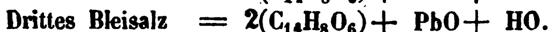
Ipecacuanhasäure-Hydrat = $C_{14}H_8O_6 + HO$.



Erstes Bleisalz = $C_{14}H_8O_6 + PbO + HO$.



Zweites Bleisalz = $6(C_{14}H_8O_6) + 5PbO + 4HO$.



Drittes Bleisalz = $2(C_{14}H_8O_6) + PbO + HO$.



Viertes Bleisalz = $6(C_{14}H_8O_6) + 7PbO + 6HO$.

Die Analyse des Säurehydrates und der verschiedenen Bleiverbindungen beweisen, dass die in der *Ipecacuanha* enthaltene Säure keine Gallussäure, sondern eine eigenthümliche neue Säure sei, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{14}H_8O_6 + HO$ ausgedrückt wird.

Durch diese Zusammensetzung, sowie durch einige Reactionen z. B. mit Eisenoxydsalzen, steht sie in nahem Zusammenhange mit der Kaffeegerbsäure, deren Vorkommen in mehreren Pflanzen aus der Familie der *Rubiaceen,* Gen. *Coffeacea*, nämlich in dem Samen von *Coffea arabica* und der Wurzel von *Chiococca racemosa* nachgewiesen wurde. Sie unterscheidet sich von dieser Säure blos durch einen Mindergehalt von einem Aequivalent Sauerstoff:



Kaffeegerbsäure = $C_{14}H_8O_7$



Ipecacuanha-Säure (wasserfrei) = $C_{14}H_8O_6$

Durch die Entdeckung dieser Säure ist die Reihe jener Säuren, die in verschiedenen Pflanzen aus der Familie der *Rubiaceen* gefunden ward, durch ein Glied vermehrt, wie folgende Formeln zeigen:

Catechin aus *Nauclea Gambia* (im Vacuo getrocknet) $= C_{14}H_9O_9$
Chinasäure (in ihrem Bleisalze) $= C_{14}H_8O_8$
Kaffeegerbsäure (bei 100° C. getrocknet) $= C_{14}H_8O_7$
Ipecacuanha-Säure (wasserfrei) $= C_{14}H_8O_6$

Es bleibt von den in der Wurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha* vorkommenden Stoffen der mit dem Namen Emetin bezeichnete brechenerregende Stoff zu untersuchen.

Mit dieser Arbeit bin ich seit längerer Zeit beschäftigt, und hoffe in Kurzem die Resultate der Untersuchung mittheilen zu können.

Schliesslich bemerke ich, dass ich vorliegende Arbeit in dem Laboratorium des Professors Rochleder unter seiner gütigen Leitung ausgeführt habe.

LV.

Notiz über ein Stearopten aus Cassiaöl.

Von

Fr. Rochleder und Dr. ***H. Hlasiwetz.***

(Aus dem Juni-Hefte des Jahrganges 1850 der Sitzungsberichte der mathem. naturw. Classe der kaiserlich. oester. Akademie der Wissenschaften besonders abgedruckt.)

Die Substanz, deren Untersuchung den Gegenstand der vorliegenden Notiz ausmacht, bestand aus durchsichtigen, theils farblosen, theils gelbgefärbten krystallinischen Stücken von ziemlich bedeutender Grösse, die mit einem gelbbraunen, stark nach Zimmt riechenden Oel überzogen waren.

Zur Reinigung wurden die Stücke in der kleinsten erforderlichen Menge wasserfreien Weingeistes in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer gelben, blätterigen Krystallmasse, die zwischen Löschpapier gepresst wird. Die gelbe Mutterlauge zieht sich in das Löschpapier, die Krystalle bleiben zurück, werden abermals aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt und gepresst, und dieses Verfahren sieben bis acht Mal wiederholt. Die Substanz ist dann farblos, geruchlos, in Blättern von starkem Glanze krystallisirt, spröde, leicht

zu pulvern, knirscht zwischen den Zähnen, ist leicht schmelzbar, färbt sich beim Erhitzen, aber bald nach dem Schmelzen gelb. Im geschmolzenen Zustande stellt sie ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel dar. In einer kleinen Retorte erhitzt, zieht sie sich an den Wänden hinauf und destillirt über, ohne noch zu sieden. Das Destillat ist ein gelbes Oel, was bald zu einer festen Masse von blättriger Structur erstarrt, von gelber Farbe, die von einer theilweisen Zersetzung herrührt.

In Schwefelsäure löst sich dieser Körper mit sattgelber Farbe auf und wird durch Wasser daraus gefällt.

Die Substanz geschmolzen, nach dem Erstarren gepulvert und im Vacuo getrocknet gab mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt, folgende Zusammensetzung:

I.	0,2081	Substanz gaben	0,575	CO_2	und	0,1285 Aq.
II.	0,2400	„ „	0,660	CO_2	„	0,147 Aq.
III.	0,2196	„ „	0,6059	CO_2	„	0,1352 Aq.

Dies entspricht folgender Formel:

			Berechnet.		Gefunden.	
				I.	II.	III.
28 Acq.	Kohlenstoff =	2100,0	75,33	75,35	75,00	75,24
15 „	Wasserstoff =	187,5	6,72	6,86	6,80	6,83
5 „	Sauerstoff	500,0	17,95	17,79	18,20	17,93
		2787,5	100,00	100,00	100,00	100,00.

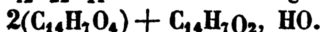
Die Formel $C_{28}H_{15}O_5$ lässt sich betrachten*) als die eines Hydrates $= 2(C_{14}H_7O_2) + HO$. $C_{14}H_7O_2$ ist ein Körper, der sich in seiner Zusammensetzung von dem Bittermandelöl nur durch einen Mehrgehalt von einem Aequivalente Wasserstoff unterscheidet. Wird das Stearopten, welches wir in Beziehung auf seine Zusammensetzung Benzhydrol nennen wollen, mit Kalilauge in einem Gefässe gekocht, welches mit einem Apparat zur Verdichtung der flüchtigen Producte verbunden ist, so erhält man ein trübes Wasser und Tropfen eines schweren, im Wasser untersinkenden Oels, von lichtgelber Farbe und angenehmem Geruch nach

*) $C_{28}H_{15}O_5$ lässt sich betrachten als $C_{14}H_7O_3 + C_{14}H_8O_2$, das letztere Glied wäre der Alkohol der Benzoësäure, deren Aldehyd das Bittermandelöl ist, die Zersetzungsproducte rechtfertigen aber diese Annahme nicht.

einer Emulsion von süssen Mandeln. Um die Einwirkung vollkommen zu machen, wurde das Destillat von Neuem mit Kalilauge vermischt und destillirt. Das flüchtige ölartige Product wurde über Chlorcalcium getrocknet, für sich rectificirt und wie die obige Verbindung analysirt:

I. 0,248 Substanz gaben 0,6335 CO_2 und 0,135 Aq.
II. 0,306 „ „ 0,781 CO_2 „ 0,175 Aq.

Dies entspricht auf 100 Theile berechnet folgender Zusammensetzung:



			Berechnet.	Gefunden.	
				I.	II.
42 Aeq.	Kohlenstoff	3150,0	69,61	69,66	69,60
22 „	Wasserstoff	275,0	6,08	6,05	6,32
11 „	Sauerstoff	1100,0	24,31	24,29	24,08
		4525,0	100,00	100,00	100,00.

Die Formel $C_{42}H_{22}O_{11}$ lässt sich zerlegen in

$$2(C_{14}H_7O_4) + C_{14}H_7O_2, HO.$$

Es erklärt sich die Entstehung dieses Körpers aus dem Benzhydrol leicht und einfach. Zwei Aequivalente $C_{24}H_7O_2$ verlieren jedes ein Aequivalent Wasserstoff und nehmen ein Aequivalent Sauerstoff an dessen Stelle auf, der abgeschiedene Wasserstoff nimmt Sauerstoff auf, das gebildete Wasser bleibt mit dem Körper $C_{14}H_6O_3$ in Verbindung. Zwei Aequivalente des Körpers $C_{14}H_6O_3$, HO treten mit einem Aequivalente $C_{14}H_7O_2$ + HO zusammen und geben die obige Verbindung.

Die Gruppe $C_{14}H_6O_3$, HO steht zum Benzhydrol in einem ähnlichen Verhältnisse wie die Benzoësäure zum Bittermandelöl. Wenn wir sie mit dem Namen Hydrobenzoësäure oder Benzhydrolsäure bezeichnen, um anzudeuten, dass sie sich nur durch einen Mehrgehalt von einem Aequivalente Wasserstoff von der Benzoësäure unterscheidet, so müsste das oben beschriebene ölartige Product benzhydrolsaures Benzhydrol genannt werden, die Verbindung würde in gewisser Hinsicht ein Analogon des benzoësauren Bittermandelöls sein.

Bei der Einwirkung des Kali und der Luft auf das Benzhydrol entsteht neben diesem Producte nur noch eine kleine Menge eines braunen klebenden Harzes, welches bei der Kalilauge zurückbleibt.

Mit Salpetersäure übergossen, färbt sich das Benzhydrol

sogleich gelb, auch wenn die Säure verdünnt ist, es schmilzt zu einem Oele, welches auf der Salpetersäure schwimmt. Wendet man eine concentrirte Säure an und erwärmt, so entsteht eine energische Reaction, es entwickelt sich eine grosse Menge rother salpetriger Dämpfe und man muss das Gefäss schnell vom Feuer entfernen, wenn der Inhalt nicht herausgeschleudert werden soll. Wenn die heftige Einwirkung vorüber ist, dampft man die Flüssigkeit in einer flachen Schale bei gelindem Feuer soweit ein, dass der Rückstand nach dem Erkalten erstarrt. Er wird in heissem Wasser gelöst, die siedend heisse gelbe Lösung von einigen Harzflocken abfiltrirt und erkalten gelassen. Es scheidet sich eine zahlreiche Menge von kleinen gelblichen Krystallen aus, die auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren ist die Säure rein, farblos und besitzt nahezu alle Eigenschaften der Benzoësalpetersäure. Sie fällt Eisenoxydsalze wie die Nitrobenzoësäure, schmilzt unter Wasser, wenn dieses zur Lösung nicht hinreicht ölartig. Mit Zink und Salzsäure wird die heisse Lösung der Säure vorübergehend kupferroth gefärbt, wie die Nitrospirolsäure, mit Kalilauge nimmt sie eine dunkelorangenrothe Farbe an, und färbt grosse Mengen Wasser stark gelb. Beim Erhitzen mit Natronkalk entweicht Ammoniak. 0,343 der Säure gaben 0,5705 CO_2 und 0,122 Aq. Die Säure war bei 100° C. getrocknet.

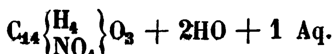
Dies entspricht der Zusammensetzung des Hydrates der Nitrobenzoësäure, mehr einem Aequivalente von Wasser, wie folgende Berechnung zeigt:

				Berechnet.	Gefunden.
14	Aeq.	Kohlenstoff	1050,0	45,40	45,48
7	„	Wasserstoff	87,5	3,78	3,95
10	„	Sauerstoff	1000,0	—	—
1	„	Stickstoff	175,0	—	—
			2312,5.		



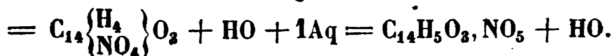
$$C_{14}H_7O_{10}N_1 = C_{14}H_5O_3, NO_5 + 2HO$$

oder



$$C_{14}\begin{Bmatrix}H_4 \\ NO_4\end{Bmatrix}O_3 + 2HO + 1\ Aq.$$

Die Formel der bei 100° C. getrockneten Nitrobenzoësäure ist



$$= C_{14}\begin{Bmatrix}H_4 \\ NO_4\end{Bmatrix}O_3 + HO + 1Aq = C_{14}H_5O_3, NO_5 + HO.$$

Die geringe Menge Substanz, welche wir der Güte des

Herrn Apothekers Dittrich hier verdanken, nach dessen Mittheilung sie aus China nach Holland in den Handel gebracht wird, verhinderte eine weitere Untersuchung dieser Säure so wie anderer Zersetzungsproducte, deren Studium von Interesse sein dürfte.

LVI.

Einfaches Verfahren, das specifische Gewicht der Kartoffeln zu bestimmen.

Von

Prof. Dr. R. Fresenius und Prof. Dr. Fr. Schulze.

Bekanntlich dient die Kenntniss des specifischen Gewichts der Kartoffeln in der Landwirthschaft und Branntweinbrennerei zur Beurtheilung ihres Gehaltes an Stärkemehl und trockner Substanz. — Lüdersdorf und Berg, sowie Balling haben gezeigt, dass der Gehalt um so grösser ist, je höher das specifische Gewicht, sie haben die Beziehungen zwischen beiden festgestellt und Tabellen entworfen, mit Hülfe welcher man aus dem specifischen Gewichte Trockensubstanz und Stärkemehl der Kartoffeln mit Leichtigkeit berechnen kann. (Vergl. Balling's Gährungschemie, II, 53, — Otto, rationelle Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe, 3te Auflage S. 192).

Sollte nun die Kenntniss des Zusammenhangs zwischen specifischem Gewicht und Inhalt der Kartoffeln von durchgreifendem Nutzen für Kartoffelbau und Branntweinbrennerei sein, so musste ein Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes gefunden werden, so einfach und rasch in der Handhabung, wie die Prüfung der Meischwürze oder des Branntweins mittelst der Senkwage, — ein Verfahren, welches jedem Arbeiter ausführbar und dabei geeignet ist, nicht nur das specifische Gewicht einer einzelnen Kartoffel, sondern ohne Weiteres das mittlere specifische Gewicht der ganzen Kartoffelsorte zu bestimmen. Auf letzteren Umstand ist besonderes Gewicht zu legen, denn eine oder die andere Kartoffel weicht in ihrem specifischen Gewichte oft bedeutend ab von dem mittleren Durchschnitte der ganzen Sorte.

Wir freuen uns, ein solches Verfahren gefunden zu haben und zweifeln nicht, dass es seinem Zwecke vollkommen entsprechen wird. Dasselbe besteht in Folgendem:

Man füllt ein weites Zucker- oder Becherglas mit einer mehr oder weniger gesättigten Kochsalzlösung etwa zur Hälfte an, wirft, je nach der Grösse der Kartoffeln und des Gefässes, 6, 8, 10 oder 12 von den zu prüfenden rein gewaschenen Kartoffeln hinein und giesst unter Umrühren so viel Wasser zu, bis die Hälfte der Kartoffeln zu Boden sinkt, während die andere Hälfte noch schwimmt. — Sollte man so viel Wasser zugegossen haben, dass mehr als die Hälfte der Kartoffeln sinken, so fügt man wieder etwas von der gesättigten Kochsalzlösung zu, bis der Punkt errreicht ist. — Gehöriges Umrühren ist erforderlich, nicht allein um die Flüssigkeiten völlig zu mischen, sondern auch, um die Kartoffeln von den kleinen Luftbläschen zu befreien, welche sie am Anfange an ihrer Aussenseite zeigen und die ihr specifisches Gewicht verringern würden, wenn man sie nicht entfernte. Dass das Gefäss so gross sein müsse, um den Kartoffeln freie Beweglichkeit zu gestatten, versteht sich von selbst.

Ist der Punkt erreicht, so nimmt man die Kartoffeln mit einem Seihlöffel heraus, hängt ein Araeometer in die Flüssigkeit und liest ab. Das specifische Gewicht der Salzlösung ist gleich dem mittleren specifischen Gewichte der Kartoffelsorte.

Wollte man das specifische Gewicht einer einzelnen Kartoffel prüfen, so mische man Salzlösung und Wasser so, dass die Kartoffel gerade in der Flüssigkeit schwebt.

Ist man in der Lage, häufig Kartoffelprüfungen vorzunehmen, so hebt man die verdünnte Salzlösung auf, wirft bei der folgenden Prüfung die Kartoffeln hinein und giesst je nach Bedürfniss Kochsalzlösung oder Wasser zu.

Dass man in Ermanglung eines richtigen Araeometers das specifische Gewicht der Salzlösung auch in einer kleinen Flasche auf der Wage prüfen könne, bedarf keiner Erwähnung.

Vergleichende Versuche haben dargethan, dass die nach dem angegebenen Verfahren erhaltenen Resultate vollkommen mit denen übereinstimmen, welche man durch Abwägen der Kartoffeln in Wasser erhält.

LVII.

Analyse einer käuflichen schwefelsauren Thonerde.

Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Prof. Fresenius zu Wiesbaden von

R. Wildenstein.

Das fragliche Handelsproduct stellte eine weisse, etwas feuchte, aus kleinen, weichen, undeutlichen Krystallgruppen bestehende, schwach schweflig riechende bröcklige Masse dar. Sie löste sich klar in Wasser zu einer sehr sauren Flüssigkeit, in welcher wenig Ammon einen beim Umrühren rasch wieder verschwindenden weissen Niederschlag gab. —

Die qualitative Analyse liess Thonerde, Eisenoxydul, Schwefelsäure, Wasser, sowie Spuren von schwefliger Säure und von Manganoxydul erkennen.

2,462 Grm. Substanz gaben, nach Oxydation der Lösung mit Salpetersäure, durch Fällung mit Ammon 0,3244 Grm. Thonerde und Eisenoxyd, gleich 13,176 p. C.

0,5575 Grm. gaben, nach Abscheidung der Thonerde durch Natronlauge, 0,1473 Eisenoxyd, gleich 5,759 p. C. — Bleiben für Thonerde 7,417 p. C.

5,759 Eisenoxyd entsprechen 5,183 Eisenoxydul.

0,7762 Grm. Substanz lieferten 0,6784 Grm. schwefelsauren Baryt, gleich 30,037 p. C. Schwefelsäure.

3,2892 Grm. Substanz verloren, mit überschüssigem Bleioxyd geglüht, 1,8865 Wasser, gleich 57,352 p. C.

7,417 Thonerde	binden Schwefelsäure	17,363
5,183 Eisenoxydul	„ „	5,913
	Summa	23,276
bleiben für freie Schwefelsäure		6,761 p. C.
		30,037.

In 100 Theilen bestand demnach das fragliche Salz aus:

Schwefelsaurer Thonerde	24,780
Schwefelsaurem Eisenoxydul	11,096
Freier Schwefelsäure	6,761
Schwefliger Säure	Spur
Manganoxydul	—
Wasser	57,352
	99,989.

LVIII.

Ueber die Trennung der Alkalien von der Talkerde und über die Analyse alkalihaltiger Mineralien.

Von

Ebelmen.

(Ann. de Chim. et de Phys. XXX. p. 324).

Die Trennung der Talkerde von den Alkalien ist sicher eine der schwierigsten Operationen der chemischen Analyse. Gewöhnlich hat man dieselbe gegen das Ende der Analysen auszuführen, und wenn es sich um die Analyse von Silicaten handelt, die nur durch Fluorwasserstoffsäure angegriffen werden, so sind die drei Basen fast immer als schwefelsaure Salze vorhanden, wenn ihre Trennung vorgenommen werden soll. Gewöhnlich scheidet man die Talkerde ab, verwandelt das Kali und Natron in Chlormetalle und bestimmt das Kali als Kaliumplatinchlorid.

Das gebräuchlichste Trennungsverfahren ist das von Berzelius, nach welchem die in Wasser gelösten Sulfate mit überschüssigem essigsauren Baryt behandelt werden, um die drei Basen in essigsaure Salze zu verwandeln. Man filtrirt, dampft darauf das Filtrat zur Trockniss ab, und erhitzt den Rückstand bis zur Rothglühhitze, wodurch die essigsauren Salze in kohlensaure übergehen. Durch Behandeln des Rückstandes mit siedendem Wasser lösen sich nun die kohlensauren Salze des Kalis und Natrons und es bleiben kohlensaure Talkerde und kohlensaurer Baryt zurück, welche beide Körper dadurch getrennt werden, dass man dieselben in Chlorwasserstoffsäure löst, den Baryt mittelst Schwefelsäure fällt, die von dem schwefel-

sauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und die Talkerde als schwefelsaures Salz bestimmt. Die kohlensauren Alkalien werden dann in Chlormetalle verwandelt und das Chlorkalium vermittelst Chlorplatin abgeschieden*).

Ich habe mich dieses Verfahrens bei einer grossen Anzahl von Analysen alkalihaltiger Mineralien bedient. Es ist sehr langwierig, ausserdem lässt sich der schwefelsaure Baryt, der von der Fällung des essigsauren Salzes herrührt, nur ausserordentlich langsam abfiltriren und die Flüssigkeit geht trüb durch das Filter, selbst dann, wenn man die Flüssigkeit erhitzt oder etwas Essigsäure zusetzt. Daraus folgt, dass beim Glühen des Abdampfungsproductes und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser, die aufgelösten kohlensauren Alkalien eine beträchtliche Menge schwefelsaurer Salze enthalten, welcher Umstand der Genauigkeit der Bestimmungen und der Trennung des Kalis durch Platinchlorid Eintrag thut.

Anfangs suchte ich die Operation dadurch zu vereinfachen und genauer zu machen, dass ich die Lösung der schwefelsauren Salze der Talkerde, des Kalis und Natrons mit künstlich dargestelltem kohlensauren Baryt versetzte. Ich fand, dass der kohlensaure Baryt die Talkerde vollständig aus einer heissen Lösung fällt, nicht aber die schwefelsauren Alkalien vollständig in kohlensaure Alkalien umwandelt. Ungeachtet eines grossen Ueberschusses von angewandtem kohlensauren Baryt, ungeachtet einer bedeutenden Verdünnung oder der Temperatur der Flüssigkeit bleibt in derselben eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure zurück. Es lässt sich dies übrigens leicht erklären. Es ist bekannt, dass die kohlensauren Alkalien die Eigenschaft haben, unlösliche schwefelsaure Salze, wie schwefelsauren Baryt und schwefelsauren Strontian, mehr oder weniger vollständig, je nach den relativen Verhältnissen des kohlensauren und schwefelsauren Salzes, zu zersetzen. Man begreift daher leicht, dass die Gegenwart einer gewissen Menge kohlensauren Alkalis, das durch die Einwirkung von kohlensaurem

---

*) Die in Deutschland gebräuchlichen Methoden der Trennung der Alkalien von der Talkerde von Erdmann und Sonnenschein (siehe dies. Journ. XLVI., 415) scheinen Ebelmen nicht bekannt zu sein.
D. Red.

Baryt auf das lösliche schwefelsaure Salz entstanden ist, die vollständige Zersetzung des schwefelsauren Salzes verhindern muss.

Lässt man aber zu gleicher Zeit auf die Lösung der schwefelsauren Salze kohlensauren Baryt und einen Strom Kohlensäuregas einwirken, so tritt bald ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit zweifach kohlensauren Baryt gelöst, aber keine Spur Schwefelsäure mehr enthält. Die Alkalien sind alsdann vollständig in zweifach kohlensaure Salze umgewandelt und sind in der Flüssigkeit mit kleinen Mengen von zweifach kohlensaurer Talkerde und Baryt gelöst. Man trennt dieselben durch Filtriren der Flüssigkeit, Abdampfen zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes, um die Salze in einfach kohlensaures überzuführen und Aufnehmen des Rückstandes mit einer sehr kleinen Menge siedenden Wassers; dadurch lösen sich nun die kohlensauren Alkalien, nicht aber die Talkerde und der Baryt.

Man kann übrigens leicht erkennen, ob man eine hinlängliche Quantität Kohlensäure in die Flüssigkeit geleitet hat; man hat nur nöthig, einige Tropfen auf ein sehr kleines Filter zu bringen und die filtrirte Flüssigkeit mit etwas verdünnter Schwefelsäure zu versuchen.

Wenn sie sich trübt, so ist man sicher, dass die Flüssigkeit kein schwefelsaures Salz mehr enthält. Diese wenigen Tropfen werden in die ursprüngliche Flüssigkeit zurückgegossen und das Ganze filtrirt; die Filtration geht mit der grössten Schnelligkeit vor sich.

Die Anwendung des kohlensauren Baryts hat vor der Anwendung des essigsauren Baryts den Vortheil, dass das Product des Abdampfens sehr wenig voluminös ist; es genügt daher eine sehr kleine Menge Wasser, um die kohlensauren Alkalien vollständig zu lösen, ohne den Baryt oder die Talkerde in merklicher Menge aufzunehmen. Anders verhält es sich, wenn man essigsaures Salz angewendet hat. Das Product des Glühens enthält dann gewöhnlich viel kohlensauren Baryt, und man bedarf zum vollständigen Auswaschen einer sehr grossen Menge Wassers, wodurch etwas Talkerde gelöst wird.

Um die Genauigkeit des Verfahrens zu controliren, stellte ich folgende Versuche an:

I. Ich löste in Wasser

krystallisirtes und bis zum Rothglühen erhitztes schwefelsaures Kali 0,547 Grm.

krystallisirte schwefelsaure Talkerde 1,930 „

Ich setzte ungefähr 200 Cubikc. Wasser und 10 Grm. kohlensauren Baryt hinzu, den ich durch Fällen von Chlorbaryum mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt, sorgfältig ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet hatte. Die Flüssigkeit wurde bis zum Sieden erhitzt, darauf erkalten gelassen, zu gleicher Zeit aber ein Strom Kohlensäuregas hindurchgeleitet, bis sie sich durch einen Tropfen sehr verdünnte Schwefelsäure trübte. Es wurde darauf filtrirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum Dunkelrothglühen erhitzt; letzterer wurde dann mit einer kleinen Menge siedenden Wassers behandelt und filtrirt. Das kohlensaure Alkali wurde mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt. Ich erhielt:

trocknes Chlorkalium 0,4640 Grm.,
die Theorie verlangt 0,4677 Grm.,
(S = 200; K = 487,5; Cl = 443,5).

Der Verlust beträgt demnach 0,0037 Grm. oder 0,8 p. C.

Das Chlorür löste sich bis auf einige unwägbare Flocken vollständig in Wasser. Die Flüssigkeit wurde weder durch Schwefelsäure und Chlorbaryum, noch durch phosphorsaures Ammoniak und Ammoniak gefällt.

II. Ich mengte wie bei dem ersten Versuche:

Schwefelsaures Natron, das durch Zersetzen von 0,515 Grm. trocknem Chlornatrium entstanden war,

1,260 Grm. krystallisirte schwefelsaure Talkerde,

10,000 Grm. kohlensaures Baryt,

und erhielt

0,508 Grm. Chlornatrium.

Der Verlust betrug demnach 0,007 Grm. oder 1,4 p. C.

Das Chlornatrium war vollkommen rein; es enthielt weder Schwefelsäure, noch Talkerde, noch Baryt.

Beide Versuche zeigen deutlich die Genauigkeit des beschriebenen Verfahrens, da man bei beiden die Alkalien als sehr reine Chlormetalle und mit einem fast verschwindenden Verlust erhielt.

Ich versuchte dasselbe Verfahren zu der genauen und schnel-

len Bestimmung der Alkalien in Mineralien, die durch Säuren von mittlerer Concentration nicht aufgeschlossen werden.

Wenn man die Analyse eines durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzbaren Minerals ausführen will, so theilt man die Analyse gewöhnlich in zwei völlig geschiedene Abtheilungen. In der ersten schliesst man das Mineral in einem Silbertiegel mit Aetzalkalien, oder in einem Platintiegel mit kohlensauren Alkalien auf, zersetzt die geschmolzene Masse mit Chlorwasserstoffsäure und trennt auf bekannte Weise die Kieselerde von den Basen, wie von der Thonerde, dem Eisenoxyd, dem Manganoxydul, dem Kalk und der Talkerde. Zur Bestimmung der Alkalien schliesst man das Mineral entweder vermittelst kohlensauren Baryts auf trocknem Wege, oder vermittelst Fluorwasserstoffsäure auf. In dem einen wie in dem andern Falle erhält man die Basen als schwefelsaure Salze, weil man in dem ersten den Baryt durch Schwefelsäure abscheiden, in dem zweiten die Fluorwasserstoffsäure ebenfalls durch Fluorwasserstoffsäure austreiben muss. Darauf fällt man nacheinander durch Ammoniak, Schwefelammonium und oxalsauren Ammoniak, dampft darauf zur Trockne ab und glüht den Rückstand, um die Ammoniaksalze zu verjagen. Als Endproduct erhält man ein Gemenge von schwefelsauren Alkalien und schwefelsaurer Talkerde, die man auf die oben betrachtete Weise trennen kann; es ist aber hierbei zu bemerken, dass die Zersetzuug des schwefelsauren Ammoniaks durch die Wärme nur schwierig von Statten geht und dass Verluste durch Fortreissen unvermeidlich sind. Anfangs glaubte ich, dass die Bestimmung der Alkalien bedeutend vereinfacht werden könnte, wenn man auf folgende Weise verführe. Man behandelt das Silicat mit Fluorwasserstoffsäure und darauf mit Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise. Die Lösung der schwefelsauren Salze wird direct mit kohlensaurem Baryt und Kohlensäure behandelt. Wenn die Schwefelsäure vollständig gefällt worden ist, filtrirt man ab, und dampft die Lösung der zweifach kohlensauren Alkalien auf die angegebene Weise ab. Dieses Verfahren ist in der That ausserordentlich einfach und gestattet eine schnelle Bestimmung der Alkalien eines Silikates. Ich stellte einige controlirende Versuche an.

III. Ich wog 0,580 Grm. reine Thonerde, die in schwefelsaures Salz verwandelt worden war,

0,614 Grm. trocknes schwefelsaures Kali,
0,580 Grm. krystallisirte schwefelsaure Talkerde,

Ich wandte 10 Grm. kohlensauren Baryt an und erhielt:

0,4790 Grm. Chlorkalium.

Die Theorie erfordert: 0,5249 Grm.

Der Verlust an Alkali betrug demnach 0,0459 Grm. oder 8,7 p. C.

Das erhaltene Chlorkalium war vollkommen rein.

IV. 0,420 Grm. Thonerde (in schwefelsaures Salz verwandelt),
0,414 Grm. trocknes schwefelsaures Natron,
1,000 Grm. krystallis. schwefelsaures Natron,
10,000 Grm. angewendeten schwefelsauren Baryt.

Ich erhielt 0,332 Grm. Chlornatrium.

Die Theorie erfordert 0,341 Grm.

Der Verlust betrug demnach 0,009 Grm. oder 2,5 p. C.

V. 0,50 Grm. Thonerde (in schwefelsaures Salz verwandelt),
0,528 Grm. schwefelsaures Kali,
2,00 Grm. krystallis. schwefelsaure Talkerde,
12,000 Grm. kohlensauren Baryt.

Ich erhielt
0,422 Grm. reines Chlorkalium.

Die Theorie erfordert 0,451 Grm.

Der Verlust betrug demnach 0,029 Grm. oder 6,4 p. C.

VI. 0,50 Grm. Thonerde,
0,525 trocknes schwefelsaures Kali,
10,000 kohlensaures Baryt.

Ich erhielt
0,391 Grm. Chlorkalium.

Die Theorie erfordert 0,449.

Der Verlust betrug 0,058 Grm. oder 12,9 p. C.

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, dass man nicht alles Alkali erhält, wenn man die Thonerde mittelst kohlensaurem Baryt fällt; eine beträchtliche Menge desselben ist in dem Niederschlage enthalten und der dadurch entstehende Verlust belief sich bei dem einen Versuche auf mehr als auf ein Zehntel der Gesammtmenge. Es ist zu bemerken, dass das Natron fast vollständig erhalten worden ist. Die Gegenwart einer etwas be-

trächtlichen Menge von Talkerde scheint ebenfalls die Trennung des Kalis von der Thonerde zu erleichtern; die Reaction ist aber keineswegs genügend.

Weit bessere Resultate erhält man, wenn man nach einander Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak und kohlensauren Baryt einwirken lässt. Zuerst fällt man alle Basen, welche die Flüssigkeit als schwefelsaure Salze enthält, vermittelst Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak. Die Thonerde schlägt sich mit dem Eisenoxyd, einer gewissen Menge Manganoxydul und Talkerde nieder. Man filtrirt und lässt die Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensauren Baryt sieden, wodurch das schwefelsaure Ammoniak vollständig zersetzt wird. Wenn durch Zusatz einer neuen Portion kohlensauren Baryts keine Kohlensäureentwickelung mehr erfolgt, so behandelt man die Flüssigkeit mit Kohlensäure auf die bereits angegebene Weise. Man vermeidet so die Zersetzung des schwefelsauren Ammoniaks durch Glühen. Die Bestimmung der Alkalien ist dadurch einfacher und genauer.

Um dieses Verfahren zu controliren, stellte ich die beiden folgenden Versuche an:

VII.	Thonerde	0,50 Grm.	0,50 Grm.
	trocknes schwefelsaures Kali	0,50 Grm.	0,50 Grm.
	krystallis. schwefels. Talkerde	0,50 Grm.	1,50 Grm.

Die Thonerde wurde mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, das schwefelsaure Salz zur Trockne verdampft und der Rückstand mit siedendem Wasser aufgenommen. Es wurden darauf die übrigen schwefelsauren Salze hinzugesetzt und die Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak gefällt. Der gallertartige Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen, die abfiltrirte Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, um alles überschüssige kohlensaure Ammoniak zu verjagen, sodann kohlensaurer Baryt zugesetzt, so lange noch ein Ammoniakgeruch wahrzunehmen war. Die erkaltete Flüssigkeit wurde darauf mit Kohlensäure behandelt; ich erhielt dabei folgende Resultate:

reines Chlorkalium	0,419 Grm.	0,422 Grm.
die Theorie verlangt	0,4275 „	0,4275 „
Verlust	0,0085 „	0,0055 „
in Procenten	2,0	1,3

Man sieht, dass die Differenzen zwischen den Resultaten des Versuches und denjenigen, welche die Berechnung giebt,

nicht bedeutender sind, als die, welche man gewöhnlich bei guten analytischen Methoden bemerkt. Ich bin daher der Meinung, dass das von mir vorgeschlagene Verfahren bei der Analyse von Silicaten und alkalihaltigen Mineralien zur genauen und schnellen Bestimmung der darin enthaltenen Alkalien angewendet werden kann. Ich bediente mich desselben bei der Analyse einiger Mineralsubstanzen, welche in der Porzellanfabrikation Anwendung finden und die erhaltenen Resultate waren durchaus genügend.

LIX.

Ueber das Schwefelgold und über die Bestimmung des Atomgewichtes des Goldes nach einer neuen Methode.

Von

A. Levol.

(*Ann. de Chim. et de Phys. XXX, 355.*)

Ausser Dumas, der in seinem „Handbuche der Chemie“ nur ein einziges Sulfuret des Goldes von brauner Farbe und der Formel



$$AuS_3$$

erwähnt, haben alle Autoren nach Berzelius’ Vorgange wiederholt, dass das Gold zwei Sulfurete bilde, welche den beiden Oxyden des Goldes AuO und AuO_3 entsprächen. Sie stellen beide vermittelst des Goldchlorids dar, und zwar das erste durch Fällen einer siedenden Lösung dieses Salzes vermittelst Schwefelwasserstoff und das zweite durch gleiche Behandlung bei gewöhnlicher Temperatur. Sonderbar ist es aber, dass alle Autoren wohl hinsichtlich der Darstellungsart, nicht aber in Bezug auf die Eigenschaften dieser Verbindung im Einklange sind. So ist z. B. das auf kaltem Wege erhaltene Goldsulfid nach Einigen schwarz, nach Anderen braungelb, obgleich bei den Reactionen für Gold angegeben ist, dass die Goldsalze durch Schwefelwasserstoff und durch Schwefelleber schwarz gefällt werden, was doch jedenfalls ein Widerspruch ist.

Als ich diesen Punkt aufklären wollte, gelangte ich zu Resultaten, die mit den in den Lehrbüchern angegebenen nicht wohl übereinstimmen, die ich aber bekannt mache, sei es auch nur darum, die Chemiker zu veranlassen, mit Kräften zur Beseitigung von Irrthümern mitzuwirken, die um so glaubwürdiger erscheinen, als selbst ausgezeichnete Gelehrte oft zu ihrer Verbreitung beigetragen haben, indem sie dieselben ohne vorhergehende Prüfung in ihren Lehrbüchern aufnahmen.

Goldsulfuret. Um diese Verbindung darzustellen, fällte ich eine siedende Lösung von einem Gramm reinen Goldes, das in Chlorid verwandelt und mit ungefähr 200 Grm. destillirten Wassers verdünnt worden war, mit Schwefelwasserstoff; ich erhielt anstatt eines schwarzen Niederschlages, den ich nach den meisten Lehrbüchern hätte erhalten sollen, einen gelbbraunen. Dieser Unterschied ist gewiss kein unwesentlicher; wir werden aber sehen, dass sich noch mehrere fanden. Der erhaltene Niederschlag hatte genau das Gewicht des angewendeten Goldes und nahm unter dem Polirstahl den Metallglanz des reinen Goldes an. Die mit Chlorbaryum behandelte Flüssigkeit gab 0,445 Grm. schwefelsauren Baryt = 152 Schwefelsäure.

Nach diesen Resultaten geht die Reaction auf folgende Weise vor sich:



$$4AuCl_3 + 3HS + 9HO = 8Au + 12ClH + 3SO_3.$$

Die in dem erhaltenen schwefelsauren Baryt enthaltene Menge Schwefelsäure ist in der That genau die durch die Gleichung geforderte.

Aus diesen Versuchen folgt demnach, dass unter den Umständen, die von den Autoren zur Darstellung des Goldsulfuretes angegeben worden sind, das Goldchlorid durch Schwefelwasserstoff vollständig reducirt wird.

Goldsulfid. Als ich dieselbe Operation bei gewöhnlicher Temperatur zur Darstellung des Goldsulfides vornahm, erhielt ich einen schwarzen, homogenen Niederschlag, der das Wasser hartnäckig zurückhielt, was schon von Oberkampf beobachtet worden ist. Ich musste die Verbindung bis auf ungefähr 140° erhitzen, um zu dem constanten Gewicht von 1,160 Grm. zu gelangen, das in 100 Theilen enthielt:

Gold	86,2
Schwefel	13,8

Ein Verlust an Schwefel hatte nicht stattgefunden, denn das in einer Glasröhre erhitzte Sulfuret schien sich erst über 200° zu zersetzen.

Oberkampf fand bekanntlich durch Glühen 19,61 p. C. Schwefel in einem Sulfuret, das er sorgfältig getrocknet zu haben vorgab, ohne die dabei angewendete Temperatur anzugeben. Er setzt indess hinzu: Es ist diese Angabe als Maximum zu betrachten, denn es wäre möglich, dass diese Verbindung noch ein wenig Wasser enthielte. Ich bemerke hierzu, dass schon Bucholz in einem ähnlichen Sulfuret nur 18 p. C. Schwefel gefunden hat. Oberkampf giebt übrigens an, dass das von ihm analysirte Sulfuret schwarz sei, während seltsamer Weise Berzelius bei der Anführung der Resultate der Analyse Oberkampf's dieselben auf ein gelbes Sulfuret bezieht.

Das schwarze Sulfuret ist sehr schwer zersetzbar; es zersetzt sich keineswegs freiwillig, wie fälschlich angegeben worden ist, es erleidet ferner keine Zersetzung, wenn man es mit der Flüssigkeit sieden lässt, aus welcher es gefällt worden ist, und aus welcher es, wie wir oben gesehen haben, unter gleichen Umständen nicht erzeugt werden kann. Die Zusammensetzung dieses Sulfuretes wurde durch die Schwefelbestimmung in dem Sulfuret selbst und durch die der Schwefelsäure, in der Flüssigkeit, aus der das Sulfuret unter Bildung einer gewissen Menge Schwefelsäure entstanden war, ermittelt. 0,646 Grm. Sulfuret hinterliessen nach anfänglich vorsichtigem, dann starkem Glühen 0,552 Grm. reines Gold.

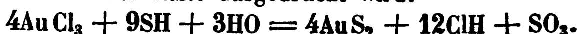
Daraus folgt für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Gold	85,4
Schwefel	14,6

0,450 Grm. gaben nach dem Behandeln mit Salpetersäure 0,442 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,5 p. C. Schwefel.

Die von dem Sulfuret nach seiner vollständigen Fällung getrennte Flüssigkeit gab 0,150 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese verschiedenen Thatsachen führen zu folgender Gleichung, wodurch die Reaction des Schwefelwasserstoffs auf das Goldchlorid in der Kälte ausgedrückt wird:



$$4AuCl_3 + 9SH + 3HO = 4AuS_2 + 12ClH + SO_3.$$

Aus dem Vorstehenden folgt, dass das schwarze Goldsulfuret weder das Trisulfid AuS_3 — dessen Formel in 100 Theilen:

Gold 80,3
Schwefel 19,7

enthält und welche nur nach Analogie und nach einer früheren Analyse von Oberkampf angenommen worden ist, in Bezug auf deren Richtigkeit dieser Chemiker selbst einige Zweifel hegt — noch das Sulfuret AuS ist, das in 100 Theilen enthalten müsste:

Gold 92,4
Schwefel 7,6.

Die Zusammensetzung des schwarzen Sulfurets liegt also zwischen der des Mono- und Trisulfuretes; sie kann ausgedrückt werden durch AuS_2 oder durch AuS + AuS_3 welche Formeln in 100 Theilen erfordern:

Gold 85,95
Schwefel 14,05.

Ich will hier nicht die Frage erörtern, welche von den beiden Formeln angenommen werden müsse, ich will nur bemerken, dass, wenn man die Formel AuS_2 annimmt, das schwarze Sulfuret dem purpurrothen Oxyd entsprechen würde, welches allerdings bis jetzt noch nicht dargestellt worden ist, dessen Existenz aber Berzelius und anderen Chemikern sehr wahrscheinlich erschien.

Ich habe wohl kaum nöthig zu bemerken, dass ich keineswegs die Existenz des Goldmono- und Goldtrisulfuretes AuS und AuS_3 läugne; ich glaube nur nachgewiesen zu haben, dass sie sich nicht unter denjenigen Umständen bilden, unter denen man sie erhalten zu haben glaubte.

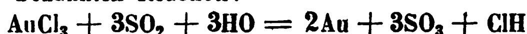
Schliesslich führe ich eine Atomgewichtsbestimmung des Goldes nach einer neuen Methode an.

Bekanntlich bestimmte Berzelius das Atomgewicht dieses Metalles ursprünglich auf die Weise, dass er die zur Zersetzung des Goldchlorides erforderliche Menge Quecksilber ermittelte; er fand nach dieser Methode für das Aequivalent 2486,02. Die Genauigkeit dieser Zahl war aber abhängig von der Genauigkeit des Atomgewichts des Quecksilbers, und da dasselbe in den letzteren Jahren eine beträchtliche Veränderung erlitten hat, so war es nothwendig, das alte Atomgewicht des Goldes in Folge der Correction des Quecksilberaequivalents zu corrigiren; auf diese Weise wurde das Aequivalent auf 2454,90 reducirt.

Nachdem das Atomgewicht des Quecksilbers geändert worden war, bestimmte Berzelius das des Goldes durch die

Analyse des Kaliumgoldchlorides; er erhielt auf diese Weise 2458,82.

Obgleich das neue Aequivalent mit dem alten in hinreichendem Einklange steht, so glaubte ich doch, dass es nicht ohne Interesse sein würde, zu derselben Zahl nach einer neuen Methode zu gelangen, die mir bei der grössten Einfachheit die wenigsten Fehlerquellen in sich zu tragen schien. Diese Methode bestand darin, eine gewisse Menge reines Gold in einem kleinen Kolben in Chlorid zu verwandeln, das Salz durch einen Strom gewaschener schwefliger Säure zu zersetzen und die nach der bekannten Reaction:



$$AuCl_3 + 3SO_2 + 3HO = 2Au + 3SO_3 + ClH$$

entstandene Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt zu wägen.

Die einzige Vorsicht, die dabei zu nehmen ist, besteht darin, die Umwandelung der schwefligen Säure in Schwefelsäure durch den Sauerstoff der umgebenden Luft zu vermeiden; es ist dies sehr leicht zu bewerkstelligen, wenn man mit einer siedenden Goldlösung operirt und das Sieden einige Zeit nach der Reduction des Chlorgoldes fortsetzt, damit alle überschüssige schweflige Säure vollständig ausgetrieben werde.

1 Grm. reines Gold gab auf diese Weise 1,782 Grm. schwefelsauren Baryt:

$$1{,}782 : 1{,}000 = 3BaO,SO_3 = 4373 : X$$

$$X = 2454{,}02.$$

Die Zahl 2454,02 ist aber ziemlich der durch Berechnung nach dem neuen Quecksilberaequivalent erhaltenen gleich.

Eine zweite Bestimmung hat mir genau dasselbe Resultat gegeben. Bei diesem Versuche habe ich das Wasser der Waschflaschen des ersten Versuches durch eine Chlorbaryumlösung ersetzt.

LX.

Ueber die verschiedenen Methoden der Darstellung der Jodsäure.

Von

V. A. Jacquelain.

(*Ann. de Chim. et de Phys. XXX. p. 332*).

Millon veröffentlichte im Iahre 1844 eine Abhandlung über die Darstellung der freien Jodsäure und die ihrer Verbindungen. Seit dieser Zeit ist kein Versuch gemacht worden, die von Millon erhaltenen Resultate zu bestätigen. Man könnte demnach glauben, dass die Darstellung der Jodsäure nach Millon's Methode eine unbestrittene Thatsache sei.

Nachdem Millon in seiner Abhandlung die von seinen Vorgängern erhaltenen Resultate einer genauen vergleichenden Prüfung unterworfen hat, ist man bei seinem Verfahren stehen geblieben, nach welchem man sich durch die Einwirkung des Jods und einer Spur Salpetersäure auf chlorsaures Kali Jodsäure leicht und in grosser Menge darstellen kann.

Der wichtigste Punkt der gegenwärtigen Abhandlung besteht in der Prüfung der hauptsächlichsten Verfahren auf experimentellem und theoretischem Wege, darauf wird ein Verfahren beschrieben werden, nach welchem man Jodsäure leicht und in völlig reinem Zustande darstellen kann.

Die bis jetzt bekannten Verfahren können auf folgende vier reducirt werden.

Nach dem ersten wird Jodsäure durch die Einwirkung des Chlors auf Jod bei Gegenwart von Wasser dargestellt.

Nach dem zweiten durch die Einwirkung von Chlorsäure oder vielmehr des chlorsauren Kalis auf Jod auf nassem Wege.

Das dritte gründet sich auf die gegenseitige Einwirkung von trockner unterchloriger Säure und von trocknem Jod.

Bei dem vierten lässt man Salpetersäure von verschiedener Dichte auf pulverförmiges Jod einwirken.

Nach den beiden ersten Verfahren wird die Jodsäure unter Umständen dargestellt, die ohne Modification ihre Anwendung in der Industrie verhindern. Das dritte Verfahren ist zwar ge-

nau, aber langwierig und kostspielig. Das vierte, auf welches ich näher eingehen werde, besteht in der Anwendung rauchender und reiner Salpetersäure. Es ist nicht kostspielig und lässt sich im Grossen leicht ausführen.

Einwirkung des Chlors auf Jod bei Gegenwart von Wasser.

Wenn man durch Jod, das sich in bis auf 40° erwärmtem Wasser suspendirt befindet (20 Grm. Jod auf 700 Wasser) einen Chlorgasstrom leitet, so verschwindet das Jod schnell und bildet eine orangegelbe Lösung von Jodsubchlorür, dessen Färbung in dem Maasse verschwindet, als das Subchlorür sich in farbloses und lösliches Chlorid verwandelt. Wenn das Chlor in der Flüssigkeit vorherrscht, wird der Chlorgasstrom unterbrochen; man ist dann sicher, alles Jod in Jodchlorid verwandelt zu haben.

Um das überschüssige Chlor auszutreiben ist es unerlässlich, einen Strom Kohlensäuregas in die Flüssigkeit zu leiten, oder dieselbe dem Sonnenlicht auszusetzen.

Wenn man die concentrirte Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzte, so würde das Chlorjod sich in entweichendes Chlor und in Jodsubchlorür zersetzen, weshalb die Flüssigkeit die frühere orangegelbe Färbung wieder annehmen würde.

Es giebt übrigens eine charakteristische Probe für das Vorhandensein einer kleinen Menge von Jodsubchlorür in einer farblosen Jodchloridlösung. Wenn man die Lösung mit Baryt zu sättigen anfängt, so wird die farblose Lösung blassorangegelb, und diese Färbung bleibt so lange, bis der Baryt vorwaltet.

Die Zusammensetzung des reinen und trocknen jodsauren Baryts aus einer wässrigen Jodchloridlösung durch Sättigen mit Barytwasser erhalten, ist folgende.

Aus Gründen, die ich später in einer Abhandlung über die Aequivalente anführen werde, nahm ich für das Baryum und für das Jod die Zahlen 956,6 und 1570, anstatt der älteren 858 und 1579 an.

0,656 Grm. trockner und reiner jodsaurer Baryt gaben 0,316 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,2075 Grm. Baryt; denn:

$$\frac{3026{,}6 : 956{,}6 = 0{,}656 : x}{x = 0{,}2075 \text{ Baryt.}}$$

Nachdem die Zusammensetzung des jodsauren Baryts festgestellt worden ist, hat man nach den Lehrbüchern der Chemie nur nöthig, jodsauren Baryt in Wasser zu suspendiren und mit verdünnter reiner Schwefelsäure zu zersetzen, mit der Vorsicht jedoch, mit dem Zusatz der Schwefelsäure aufzuhören, wenn die überstehende Flüssigkeit weder durch essigsauren Baryt, noch durch Schwefelsäure gefällt wird; die klare Lösung wird darauf im Wasserbade oder im leeren Raume verdampft.

Der Versuch hat mir gezeigt, dass man auf diese Weise anstatt reiner Jodsäure, sauren jodsauren Baryt erhält. Um bei dieser Operation zu reussiren, muss man nothwendigerweise genau nach der vierten unten anzuführenden Instruction verfahren.

Die Jodbestimmung lässt sich mit der grössten Genauigkeit vornehmen; diese Methode, die ich bei allen meinen Analysen der Jodsäure und des jodsauren Baryts angewendet habe, besteht darin, die Jodsäure oder den jodsauren Baryt in salpetersäurehaltigem Wasser zu lösen, die Jodsäure durch schweflige Säure in Jodwasserstoffsäure zu verwandeln und das Jod darauf nach der Titrirmethode mit salpetersaurem Silberoxyd zu fällen. Bezüglich der Analyse sei beiläufig bemerkt, dass der Baryt des jodsauren Salzes nicht durch blosses Glühen bestimmt werden kann, da der Rückstand dieser Zersetzung aus einem Gemenge von Jodbaryum und Baryt besteht. Bei der Analyse des jodsauren Baryts durch schweflige Säure und eine titrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bildet sich ferner kein schwefelsaurer Baryt.

Einwirkung des chlorsauren Kalis auf Jod bei Gegenwart von Wasser.

Nach Millon's Angaben zur Darstellung des Jodsäurehydrates: „muss man in einen passenden Ballon 1 Th. Salpetersäure, 75 Th. chlorsaures Kali, 80 Th. Jod und 400 Th. Wasser bringen, das Gemenge bis zum Sieden erhitzen, sogleich aber vom Feuer wegnehmen, sobald sich Chlorgas zu entwickeln beginnt. Wenn das Jod verschwunden ist, giesst man in die Flüssigkeit eine Lösung von 90 Grm. salpetersauren Baryt oder eine aequivalente Menge Chlorbaryum. Darauf lässt man den jodsauren Baryt absetzen, den man durch höchstens dreimaliges Decantiren auswäscht."

Aus Gründen, die wohl Herrn Millon bekannt sein mögen, welche er aber nicht bekannt gemacht hat, „darf man das Auswaschen nicht zu lange fortsetzen. Darauf wird das jodsaure Salz mit 40 Grm. Schwefelsäure vermischt, die mit 150 Grm. Wasser verdünnt worden ist, das Gemisch eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten und filtrirt. Nach hinreichendem Abdampfen krystallisirt die Jodsäure während des Erkaltens heraus."

„Diese Krystalle sind noch mit Schwefelsäure verunreinigt; um sie zu reinigen, lässt man die Lösung derselben mit etwas jodsaurem Baryt sieden, dampft bis zur Trockne ein, erhitzt den Rückstand, ohne ihn jedoch zu zersetzen, löst ihn wieder auf und dampft von Neuem ab."

Nach diesem Verfahren soll man nach Millon in einem Tage ein oder mehrere Kilogramme Jodsäure darstellen können.

Ich für mein Theil glaube, dass Herr Millon nie Gelegenheit gehabt hat, diese Verbindung im Grossen darzustellen; denn hätte er es gethan, so würde er sich überzeugt haben, dass die angegebene Zeit nicht genügend ist, um mehrere Kilogramme zu erhalten.

Wie dem auch sei, so erheben sich zwei Einwürfe ernsterer Natur gegen Millon's Verfahren.

Der erste betrifft die verschwindend kleine Menge Salpetersäure, welche indess Herrn Millon unerlässlich erschien; die Salpetersäure ist aber keineswegs nothwendig.

Der Versuch geht ebenso seinen Gang ohne den Zusatz von Salpetersäure; er giebt dieselben Producte, jodsauren Baryt und Jodsäure und zwar diese Körper in ebenso grosser Menge.

Es wurden zwei vergleichende Versuche nach dem Verfahren von Millon ausgeführt, der eine unterschied sich von dem andern nur durch die Abwesenheit der Salpetersäure. Sie wurden beide zu derselben Zeit angefangen, die Reaction ging in beiden gleich schnell von Statten. Der Versuch ohne Salpetersäure gab mir 68,09 Grm. jodsauren Baryt, der mit Salpetersäure 68 Grm. 0,725 Grm. jodsaurer Baryt (ohne Salpetersäure) gaben 0,347 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die Theorie giebt:

$$3026{,}6 : 1456{,}6 = 0{,}725 : x = 0{,}3489 \text{ Grm. } BaO, SO_3.$$

0,446 Grm. jodsaurer Baryt (mit Salpetersäure) gaben 0,215 Grm. schwefelsauren Baryt.

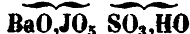
Die Theorie giebt:

$$3026{,}6 : 1456{,}6 = 0{,}446 : x = 0{,}2143 \text{ Grm. } BaO,\ SO_3.$$

Der zweite Einwurf bezieht sich auf die Zersetzung des jodsauren Baryts durch Schwefelsäure, welche Zersetzung Schwierigkeiten darbietet, wodurch jodsaurer Baryt verloren geht.

Vor allem halte ich die Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure zur Zersetzung des jodsauren Baryts für unnöthig. Ich wog 65,66 Grm. jodsauren Baryt (mit Salpetersäure dargestellt) und 13,25 Grm. Schwefelsäure SO_3, HO, welche Menge genau erforderlich ist zur Austreibung der Jodsäure, denn:

$$3026{,}6 : 612{,}15 = 65{,}66 : x = 13{,}25\ SO_3,\ HO.$$



BaO, JO_5 SO_3, HO

Als ich den jodsauren Baryt mit dieser Menge mit Wasser verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang sieden liess, fand ich in der überstehenden Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure und in dem Niederschlage von schwefelsaurem Baryt eine grosse Menge jodsauren Baryt. Ich setzte das Sieden eine Stunde länger fort, als Millon vorgeschrieben hat, und erhielt stets dieselben Resultate.

Diese Unregelmässigkeit in der Zersetzung rührt daher, dass der auf der Oberfläche eines jeden Theilchen des jodsauren Baryts gebildete schwefelsaure Baryt das Innere vor der weiteren Zersetzung durch Schwefelsäure schützt. Diese Schwierigkeit ist der ähnlich, die man bemerkt, wenn man Schwefelsäure behufs der Kohlensäureentwickelung auf Kreide giesst. Dampft man die filtrirte Lösung der Jodsäure und der Schwefelsäure ab, um die erstere krystallisirt zu erhalten und setzt man zu der Lösung dieser Krystalle jodsauren Baryt, um alle Schwefelsäure zu entfernen, so findet man die Jodsäure durch die Lösung des jodsauren Salzes und des schwefelsauren Baryts verunreinigt.

Um mir Gewissheit darüber zu verschaffen, ob grosse Mengen Schwefelsäure durch Jodsäure maskirt werden könnten, liess ich ungefähr eine halbe Stunde lang verdünnte Schwefelsäure und jodsauren Baryt in solchen Verhältnissen zusammen sieden, dass die erstere das Doppelte des Barytsalzes zu zersetzen im Stande war. Als ich darauf mit salpetersaurem Baryt prüfte, hatte sich viel jodsaures Salz abgesetzt. Durch Zusatz einer hinreichenden Menge von Salpetersäure verschwand aber dieser Niederschlag und die Flüssigkeit blieb hell. Also bei Gegen-

wart von Jodsäure und von saurem jodsaurem Baryt wird die Schwefelsäure bei gewissen Verhältnissen von salpetersaurem Baryt nicht mehr angezeigt, und umgekehrt entzieht sich der Baryt der bekannten Einwirkung der Schwefelsäure.

Es ist mir jedoch gelungen, das Verfahren von Millon im Grossen ausführbar zu machen, indem ich jodsauren Baryt in der funfzehnfachen Menge Wasser vertheilte und ungefähr den zehnten Theil seines Gewichtes Salpetersäure zusetzte, ehe ich die Schwefelsäure in der erforderlichen Menge einwirken liess. Die Schwefelsäure giesst man darauf in kleinen Mengen in die bis auf 90° erhitzte Flüssigkeit; mit Hülfe dieser Vorsichtsmaassregel löst die Salpetersäure den jodsauren Baryt auf und alsdann erst kann die Einwirkung der Schwefelsäure vollständig sein, da der schwefelsaure Baryt sich in dem Maasse absetzt, als neue Antheile jodsaures Salz gelöst werden, welche letztere sich sogleich zersetzen. Die Menge des angewendeten Wassers verhindert, dass der schwefelsaure Baryt sich in der Jodsäure löse.

Einwirkung der unterchlorigen Säure auf trocknes Jod.

Als ich den Versuch von Davy wiederholte, überzeugte ich mich, dass sich in der That trockne Jodsäure und Jodchlorid bildet; die letztere scheidet man ab, indem man das Gemenge pulvert und längere Zeit im Wasserbade erhitzt.

Die auf diese Weise dargestellte Jodsäure ist weiss, pulverförmig, sehr rein und hinterlässt nach ihrer Zersetzung durch die Wärme keinen Rückstand. Sie enthält keine Spur von Chlor oder einer chlorhaltigen Verbindung.

Dem Verfahren von Davy ist nur der Vorwurf zu machen, dass sich nur ein Theil des angewendeten Jods in Jodsäure verwandelt, während der andere in Jodchlorid übergeht. Zieht man in Betracht, dass die Substanz, welche durch das Jodchlorid fortwährend zusammenbäckt, fortwährend zertheilt werden muss, erwägt man ferner die Gefahr, welche mit der Darstellung einer grösseren Menge von unterchloriger Säure verknüpft ist, so sieht man wohl ein, dass dieses Verfahren erst vervollkommnet werden muss, ehe es im Bereiche der Industrie angewendet werden kann.

Der von mir angewendete Apparat, vermittelst welchen ich ohne Gefahr und ohne besondere Aufsicht 30—40 Liter unter-

chlorige Säure darstellen konnte, bestand aus einem lang- und enghalsigen Ballon, welcher 80 Grm. reines chlorsaures Kali und ein Gemenge von gleichem Volumen Schwefelsäure und Wasser enthielt, das den Ballon bis zur Hälfte anfüllte. Dieser Ballon taucht in ein bis auf 70° erhitztes Wasserbad und communicirt mit einem Chlorcalciumrohr, an welches sich ein anderes Rohr anschliesst, das trocknes gepulvertes Jod enthält.

Einwirkung der Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. auf Jod.

Die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure auf Jod wurde zuerst von O'Connel beobachtet, welcher zu diesem Zwecke 1 Th. Jod und 15 Th. rauchende Salpetersäure anwendete. Man brachte beide Substanzen in eine Retorte und unterhielt das Sieden bis zum Verschwinden des Jods. Darauf wurde zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Wasser aufgenommen; aus der Lösung schied sich durch neues Abdampfen krystallisirtes Jodsäurehydrat aus.

Liebig fand bei Wiederholung des Versuchs, dass dieses Verfahren einen ziemlich bedeutenden Verlust von Jod nach sich zieht.

Serullas veröffentlichte später eine Methode zur Umwandelung des Jodes in Jodsäure vermittelst der Untersalpetersäure und später schlug Boutin zu demselben Zwecke ein Gemenge von $1\frac{1}{2}$ Th. Untersalpetersäure, 8 Th. Salpetersäure auf 1 Th. Jod vor. Das Gemenge wird gelinde erwärmt, bis alles Jod verschwunden ist und darauf durch Destillation $\frac{3}{4}$ der Säure getrennt. Die Krystalle werden in Wasser gelöst und darauf von Neuem durch reine Salpetersäure gefällt. Es schien mir, als ob nach diesem Verfahren die Umwandelung des Jodes in Jodsäure nur langsam vor sich ginge und als ob die Ausbeute an Jod nur sehr gering sei.

Die Einwirkung von Salpetersäure, die noch mehr Wasser enthält, ist sehr unbedeutend; sie wird in dem Verhältniss schwächer, je mehr die Wassermenge zunimmt.

Die geeignetesten Quantitäten zur Darstellung der Jodsäure sind 5 Grm. trocknes und zertheiltes Jod und 200 Grm. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. Man bringt diese Substanzen in einen langhalsigen Ballon und erhitzt denselben ungefähr eine Stunde lang bis auf 60°. Nach Verlauf dieser Zeit findet man

am Boden des Gefässes Jodsäure, auf welcher sich zwei verschiedene Flüssigkeitsschichten befinden: die obere ist ein Gemenge von Salpetersäure und Untersalpetersäure, die untere, dichtere, rothbraune, eine Lösung von Jod in Salpetersäure vielleicht in bestimmten Verhältnissen. Wasser fällt daraus Jod in reichlicher Menge. Die Flüssigkeit wird in einer Retorte concentrirt und dann in eine Porcellanschale gegossen, dazu die erhaltene krystallisirte Säure gesetzt und ohne bis zum Sieden zu erhitzen zur Trockne verdampft. Nach beendigtem Abdampfen ist der Boden der Schale mit weissen, perlmutterglänzenden Krystallen bedeckt, welche dem essigsauren Quecksilberoxyd gleichen.

Wie man sogleich sehen wird, ist dies wasserfreie krystallisirte Jodsäure. Um zu prüfen, ob diese Säure Salpetersäure enthielte, liess ich etwas davon in eine grosse Menge concentrirter Schwefelsäure fallen, welche mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gemengt war. Ich bemerkte, dass die Jodsäure sich eben so wie die Salpetersäure verhielt und eine sehr schön violetpurpurrothe Färbung erzeugte. Die Färbungserscheinung rührt von einer Reduction der Jodsäure und folglich von der Löslichkeit des Jods in Schwefelsäure her. Man kann sich davon überzeugen, wenn man die Reaction mit Jodsäure nach Davy's Verfahren dargestellt, vornimmt.

Die numerischen Resultate der Analyse einer Jodsäure, die mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. erhalten war, sind folgende:

Angewendete Jodsäure	0,368
Gefälltes Silber	0,240
Daraus Jod	0,279
und Sauerstoff	0,089
	0,368.

In der That:

$$\overset{Ag}{1351} \quad \overset{J.}{1570} = 0{,}240 : x = 0{,}279$$

und

$$\underset{J}{0{,}279} : \underset{O}{0{,}089} = 1570 : x = 500{,}7.$$

Schlüsse.

1. Die Einwirkung des Chlors auf Jod und die des chlorsauren Kalis verlangt künstliche und complicirte Manipulationen;

man kann dieselbe deshalb nicht zur Darstellung der Jodsäure im Grossen benutzen.

2. Die der unterchlorigen Säure und des trockenen Jods ist sehr lang und ausserordentlich kostspielig.

3. Durch die Anwendung von Salpetersäure von 1,5 und von Jod erhält man leicht und ohne Kosten wasserfreie und krystallisirte, sehr reine Jodsäure, aus welcher alle Hydrate Millon's dargestellt werden können.

4. Die Rolle, welche den kleinen Mengen Salpetersäure in Bezug auf das chlorsaure Kali zuertheilt wird, ist, was die Bildung der Jodsäure anbelangt, unwahrscheinlich.

5. Bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf gelösten jodsauren Baryt bildet sich kein schwefelsaurer Baryt.

6. Bei Gegenwart von gewissen Mengen von saurem jodsaurem Baryt und Schwefelsäure, kann letztere der charakteristischen Einwirkung des Baryts sich entziehen.

7. Die Jodsäure färbt schwefelsaures Eisenoxydul in reiner und concentrirter Schwefelsäure gerade so, wie es bei der Salpetersäure und dem salpetersauren Salze der Fall ist.

8. Das Aequivalent des Jods ist 1570 anstatt der alten Zahlen 1579 und 1586.

LXI.

Ueber das Antimonchlorsulfuret.

Von

S. Cloez.

(*Ann. de Chim. et de Phys. XXX, p. 374.*)

Die meisten Chemiker erkennen heutzutage die Analogie zwischen den entsprechenden Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors, Arseniks und Antimons an. Die Gesammtheit der chemischen Eigenschaften dieser Körper zeigt, dass man dieselben mit gleichem Rechte in eine natürliche Gruppe bringen kann, wie das Fluor, das Chlor, das Brom und das Jod. Nichtsdestoweniger rechnen diejenigen Chemiker, welche die Eintheilung

der Elemente in Metalloïde und Metalle gelten lassen, das Antimon unter die letzteren, den Stickstoff, den Phosphor und das Arsenik aber zu den Metalloïden. Das, was ich anführen will, unterstützt die Ansicht, dass diese vier Körper in eine Gruppe gehören und dass sie durch ähnliche Formeln analog gebildete Verbindungen ausdrücken.

Man kennt unter den Verbindungen des Phosphors eine von Serullas entdeckte Flüssigkeit, deren Zusammensetzung durch die Formel



$$PCl_3S_2$$

augedrückt wird. Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonsuperchlorid erhielt ich ein analoges Product von der Formel



$$SbCl_3S_2.$$

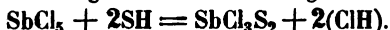
Um diesen Körper zu erhalten, braucht man nur einen Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas durch Antimonsuperchlorid zu leiten, das sich in einer tubulirten Retorte befindet; das Gas wird vollständig in der Kälte absorbirt, die Temperatur steigert sich und es entweicht Chlorwasserstoffsäure. Nach beendigter Reaction findet sich das flüssige Superchlorid in eine feste weisse krystallinische Masse umgewandelt, deren Zusammensetzung durch die Formel



$$SbCl_3S_2$$

ausgedrückt werden muss.

Folgende Gleichung erklärt die Bildung dieser Verbindung:



$$SbCl_5 + 2SH = SbCl_3S_2 + 2(ClH).$$

Das Antimonchlorsulfuret schmilzt schon bei sehr wenig gesteigerter Temperatur; wird es über seinem Schmelzpunkt erhitzt, so zersetzt es sich in Schwefel und in Antimonchlorür; an trockner Luft verändert es sich nicht; wohl aber zieht es aus feuchter Luft begierig Wasser an sich und geht in eine gelbe Flüssigkeit von Oelconsistenz über, welche fein zertheilten Schwefel suspendirt enthält. Durch Wasser wird das Antimonchlorsulfuret sogleich zersetzt und es scheidet sich ein reichlicher weisser Niederschlag von Antimonoxychlorür ab, das mit kleinen gelben zähen Massen von Schwefel gemengt ist. Chlorwasserstoffsäure verhält sich wie Wasser; wird sie in hinreichender Menge zugesetzt, so löst sich das Oxychlorür auf und der Schwefel kann abgeschieden werden.

Eine wässrige Lösung von Weinsäure verhält sich ganz eigenthümlich, indem dieselbe einen orangegelben Niederschlag von Schwefel erzeugt, der mit einer gewissen Quantität Oxyd gemengt ist. Diese Reaction ist charakteristisch; sie beweist, dass die in Frage stehende Verbindung nicht, wie man annehmen könnte, ein einfaches Gemenge von Schwefel und Antimonchlorür, sondern in der That eine chemische Verbindung ist.

Ich hoffte sulfooxyantimonsaure Salze darzustellen, indem ich Alkalibasen auf Antimonchlorsulfuret einwirken liess. Es ist mir indess bis jetzt noch nicht gelungen, diese Verbindungen rein darzustellen, da sie leider sehr leicht zersetzt werden.

LXII.

Verschiedene Beobachtungen über die Hydrate der Schwefelsäure.

Von

V. A. Jacquelain.

(Ann. de Chim. et de Phys. XXX, p. 343)

In Bezug auf den Gefrierpunkt der Schwefelsäure mit einem und mit zwei Aequivalenten Wasser, herrscht in den Angaben der Chemiker, die man als Autoritäten zu betrachten gewöhnt ist, eine grosse Verwirrung.

Man liest bei Thomson: Morveau liess concentrirte Schwefelsäure, Vitriolöl gefrieren, und sobald das Gefrieren begonnen hatte, setzte es sich bei minder intensiver Kälte fort; Diese krystallisirte Säure schmolz langsam bei 2,5° C.

Chaptal erhielt das eine Mal krystallisirte Säure bei + 9°; diese Krystalle schienen ihm hexaëdrische Prismen zu sein, die sich in sechsseitigen Pyramiden endigten.

Keir giebt an, dass die Schwefelsäure von 1,78 spec. Gewicht bei + 7° fest werde.

Dumas berichtet in seiner Ausgabe vom Jahre 1828, dass gewöhnliche Schwefelsäure bei — 10 — 12° fest werde, während die Säure von Keir von 1,78 spec. Gewicht bei + 4 — + 5° krystallisire. Er bemerkt noch: Vielen Chemikern zufolge hat

diese Säure nur ein spec. Gewicht von 1,72, daher bleibt, obgleich dieser Charakter eine bestimmte Verbindung andeutet, hinsichtlich der Zusammensetzung einige Ungewissheit.

Thomson fand, dass die höchst concentrirte Schwefelsäure erst bei — 38° fest werde.

Thenard lehrt uns, dass die Schwefelsäure bei einer Kälte von — 10 — 12° krystallisire und dass sie bei 0° und selbst darüber erstarrt, wenn sie mit etwas Wasser verdünnt wird. In der späteren Ausgabe von 1834 giebt derselbe Chemiker an, dass die Schwefelsäure bei einer Kälte von 0° und darüber fest werde, wenn man sie mit einer gewissen Menge Wasser vermischt.

Chevreul sagt: Die Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. wird bei — 20° fest; Säure mit zwei Mischungsgewichten Wasser gefriert einige Grade unter 0 und behält den festen Zustand bei einer Temperatur von + 7° bei.

Berzelius giebt an, dass die gewöhnliche Schwefelsäure bei — 34°, die von 1,78 spec. Gew. bei + 4° fest werde.

Mitscherlich berichtet, dass die Temperatur, bei welcher gewöhnliche Schwefelsäure fest werde = — 34°, der Gefrierpunkt der Säure mit zwei Aequivalenten Wasser = 0° sei.

Graham meint, dass der Gefrierpunkt der Schwefelsäure mit einem Aequivalent Wasser = 34° sei.

Alle diese Angaben reduciren sich eines Theils auf die Temperaturen von — 2,5; — 12; — 20°; — 34; — 38° für den Gefrierpunkt der Schwefelsäure mit einem Aequivalent Wasser, anderen Theils auf die Temperaturen von 0; + 4; + 7; + 9° für den Punkt des Festwerdens der Säure mit zwei Aequivalenten Wasser.

Die Nichtübereinstimmung dieser Resultate erklärt sich durch die Annahme, dass die Beobachter keine Säure constanter Zusammensetzung verwendeten und dass ferner die Bedingungen, unter denen die Versuche angestellt worden sind, bei einer jeden Operation verschiedene waren.

Ich meines Theils verfuhr bei der Bestimmung des Gefrierpunktes auf folgende Weise. Ich liess reine Schwefelsäure sieden, bis sie das spec. Gewicht von 1,84 angenommen hatte, das der Analyse zufolge dem Monohydrat der Säure entspricht. Ein bekanntes Gewicht dieser Säure wurde in einem verschlos-

senen Gefässe genau mit derjenigen Quantität Wasser gemischt, welche zur Erzeugung von Schwefelsäure mit zwei Aequivalenten Wasser erforderlich war.

Darauf wurde in eine jede von zwei verschlossenen Röhren von 1,5 Centimeter Durchmesser vierzig Cubikcentimeter von jeder dieser Säuren gegossen und in jedes Gefäss ein vorher probirtes Weingeistthermometer gebracht. Nachdem dies geschehen war, brachte man beide Röhren in ein homogenes Frostgemisch mit der Vorsicht durch schnelles Bewegen die mittleren Schichten der Schwefelsäure mit den an den Wänden befindlichen, sich verdickenden zu mischen.

Sobald das Festwerden an einem Punkte sich zu zeigen begann, wurde die Röhre unter fortwährendem Umrühren herausgenommen, und es liess sich auf diese Weise nachweisen, dass im Moment des Festwerdens der Säure jedes Thermometer schnell bis zu einem constanten Punkte stieg, auf welchem es während der ganzen Dauer des Flüssigwerdens stehen blieb. Mit Erfolg lassen sich auch kleine Arzneigläser anwenden, welche ungefähr einen Centimeter hoch Schwefelsäure enthalten. Aus den Resultaten mehrerer Versuche ergab sich, dass die Grade der Centesimalskala, welche dem Festwerden einer jeden Säure entsprechen, für die Schwefelsäure mit einem Aequivalent Wasser $= 0^{\circ}$, für die Schwefelsäure mit zwei Aequivalenten Wasser $= + 8^{\circ}$ sind. Unter den zehn oben angeführten Behauptungen muss man daher die Beobachtung von Morveau als diejenige betrachten, welche hinsichtlich der Schwefelsäure mit einem Aequivalent Wasser der Wahrheit am nächsten kommt; für die Schwefelsäure mit zwei Aequivalenten Wasser gilt dies für die Angabe von Keir.

In der That differiren $- 2{,}50$ und $+ 7^{\circ}$ wenig von 0 und von $+ 8^{\circ}$. Ich muss hier einen Umstand anführen, der wichtig ist, wenn es sich um die Bestimmung des Gefrierpunktes einer zähen Flüssigkeit handelt. Ich muss selbst glauben, dass die Thatsache, die ich erwähnen will, die Ursache aller oben citirten verschiedenen Angaben ist. Um den Gefrierpunkt der Schwefelsäure mit einem oder zwei Aequivalenten Wasser zu bestimmen, operirte ich anfänglich bei gewöhnlichem Drucke in Röhren von 1,5 Centimeter Durchmesser, wie oben angegeben worden ist. Anderen Theils wiederholte ich diese Versuche zu-

gleich mit offenen Röhren und mit zwei vor der Lampe zugeblasenen unter einem Drucke, der geringer als der einer Atmosphäre war. Alle vier Röhren tauchten in dasselbe Frostgemisch.

Wie bei dem ersten Versuche brauchte ich die Vorsicht, die Flüssigkeit fleissig mit einem Glasstäbchen umzurühren, um dadurch die Temperaturerniedrigung durch die ganze Masse hindurch gleichförmig zu machen, und ich beobachtete, dass das Monohydrat noch genau bei 0°, das Bihydrat bei +8° krystallisirte. Nicht so war es mit den zugeblasenen Röhren von gleichem Durchmesser, welche selbst bei einer Temperatur von —40°, die eine Viertelstunde lang unterhalten wurde, und einer eine halbe Stunde lang unterhaltenen Temperatur von —35° nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

Die Vorsicht also, die Röhre zuzuschmelzen, damit ein Anziehen von Wasser auf der Oberfläche vermieden werde, war für das Gelingen des zweiten Versuches ein Hinderniss. Welche aber auch die Temperatur des Gemisches zwischen —35° und 0° sein möge, bricht man die Spitzen der zugeblasenen Röhren ab, so werden im Augenblicke beide Säuren durch ihre ganze Masse hindurch fest.

Schwefelsäure mit einem und mit zwei Aequivalenten Wasser kann mithin, ebenso wie eine bei 100° gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron, im leeren Raume bei einer Temperatur flüssig bleiben, welche weit geringer ist als diejenige, bei welcher diese Lösungen bei gewöhnlichem Drucke fest werden.

Ich versuchte umsonst Mischungen von Wasser und Schwefelsäuremonohydrat, in dem Verhältnisse von einem Aequivalent Säure mit einem, zwei, drei, vier und fünf Verhältnissen Wasser zum Gefrieren zu bringen; niemals aber erhielt ich, weder in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur von —40°, noch bei gewöhnlichem Drucke bei —20°, krystallisirte Säure.

Jedoch wurde bei allen diesen Mischungen im Augenblicke der Darstellung eine grosse Menge Wärme frei. Um jede Fehlerquelle zu entfernen, wurde die Säure zuerst in einer langen Röhre abgewogen, darauf das Wasser sehr langsam zugesetzt, so dass es an den Wänden der Röhre herablief, die Röhre dann vor der Lampe zugeschmolzen und dann erst die Flüssigkeit gemengt.

Zuweilen findet sich im Handel Schwefelsäure, die ungefähr

bei $+4^0$ in sehr niedrigen, aber in sehr voluminösen Prismen krystallisirt. Diese Säure ist betrügerischerweise mit Wasser gemengt und enthält zwei Aequivalente desselben, wie aus der folgenden von mir angestellten Analyse hervorgeht:

	Grm.	p. C.	
Angewendete Säure	2,411		
schwefelsaures Baryt	4,820		
wasserfreie Säure	1,656	69,09	SO_3
Verbindungswasser	0,755	30,41	HO
schwefelsaures Natron	—	0,50	

Diese Analyse führt zu dem Verhältniss wie 1 Säure zu 1,97 Wasser und zu der Formel SO_3HO, HO. Diese Zusammensetzung ist übrigens schon durch die Analyse von Pelonze und Péligot bestätigt worden. Trotz dieser Analyse schienen mir diese so voluminösen Krystalle anfänglich verschieden von denjenigen zu sein, welche man durch schnelle Krystallisation erhält; es konnte deshalb der Gedanke aufkommen, dass diese Säure anstatt durch schnelles Mischen der Säure mit Wasser durch langsame Wasseranziehung entstanden sei. Es waren deshalb einige Versuche nothwendig.

Ehe ich diese Krystalle in mit Glasstöpseln versehene Fläschchen einschloss, brauchte ich die Vorsicht, das Gefäss, in welchem sich diese Krystalle gebildet hatten, umzukehren, um die anhängende Schwefelsäure abtropfen zu lassen.

Auf diese Weise wurde die flüssige Säure vor einer neuen Hydratation bewahrt.

Diese Krystalle wurden gesammelt und geschmolzen und von Neuem in einem Gefässe zum Gefrieren hingestellt; das Festwerden der Flüssigkeit fand abermals bei $+8^0$ statt; ihre Dichte war bei $+15^0 = 1,7846$. Diese Beobachtung stimmt mit der von Keir überein.

Bei einem anderen Versuche wurde eine gewisse Menge derselben Säure ebenfalls bei $+15^0$ in ein Glas mit flachem Boden gebracht und das Letztere in gestossenes Eis gestellt. Nach Verlauf einiger Augenblicke entstanden regelmässige Krystalle, die schnell wuchsen und auf der Oberfläche der Flüssigkeit durch eine Art von Treppe befestigt waren, die ihnen als Base dient. Diese Krystalle waren deutlich sehr kurze schiefe Prismen. Durch schnelles Krystallisiren in einem Frostgemische kann man gleichfalls Krystalle von derselben Form erhalten,

wenn man das Gefäss aus dem Frostgemisch entfernt, sobald nur ein fester Punkt an den Wänden des Gefässes erscheint; in diesem Falle sind aber die schiefen Prismen sehr verlängert und man kann das Wachsen derselben deutlich beobachten.

Da alle diese Erscheinungen mit Säuren mit zwei Aequivalenten Wasser durch langsame Hydratation dargestellt, sowohl bei Luftzutritt als auch im leeren Raume eingetreten waren, so kann man mit Gewissheit den Schluss ziehen, dass diese Säuren in ihrer Zusammensetzung und ihren physikalischen Eigenschaften vollkommen identisch sind und sich weder durch Isomerismus noch durch Dimorphismus unterscheiden. Um alle meine Zweifel über diesen Punkt zu verscheuchen, stellte ich von Neuem diese Verbindungen durch langsame und schnelle Hydratation dar, und verglich ihren Gefrierpunkt und ihr specifisches Gewicht. Die ersten Hydrate werden im leeren Raume dargestellt, indem man in denselben tarirte Gefässe bringt, die diejenige Menge Wasser enthalten, welche von der zuvor in einem anderen Gefässe gewogenen Säure absorbirt werden muss. Die zweiten Hydrate werden augenblicklich mit denselben Verhältnissen Wasser und Säure durch Mengen derselben in zugeschmolzenen Röhren dargestellt.

	Gefrierpunkt d. Hydrate.	Formeln derselben.	Spec. Gew. der schnell vorgenommenen Mischungen.	Spec. Gew der im leeren Raume vorgenommenen Mischungen.
	0°	SO_3, HO	1,84	—
Die Temperatur während d. Wägens war + 15°.	+ 8°	SO_3, HO, HO	1,7846	1,7858
	Flüssigkeit bei — 40° im leeren Raum u. bei — 20° bei gewöhnl. Drucke.	SO_3, HO, 2HO	1,6662	1,6746
		SO_3, HO, 3HO	1,5681	1,5721
		SO_3, HO, 4HO	1,4904	Verunglückt
		SO_3, HO, 5HO	1,4313	1,4538

Ungeachtet der Meinungen der Chemiker, welche Keir Ungenauigkeit vorwarfen, ist doch das von ihm gegebene spec. Gewicht der Säure mit zwei Aequivalenten Wasser das richtige. Man könnte mir den Vorwurf machen, dass die Zahlen, welche den Mischungen im leeren Raume entsprechen, etwas zu hoch sind; zieht man aber in Betracht, dass eine gewisse Quantität Wasser während des Operirens im leeren Raume verloren geht und dass ferner die Säuren mit zwei Aequivalenten Wasser und darüber im leeren Raume Wasserdampf ausgeben, so wird die geringe Differenz in den Zahlen erklärlich erscheinen.

Leitet man Dampf von wasserfreier Schwefelsäure in sehr reines Schwefelsäuremonohydrat und beobachtet man dabei die Vorsichtsmaassregel, alle Ursache der Färbung durch organische Substanzen zu vermeiden, so bemerkt man stets eine hellbraune Färbung des Schwefelsäurehydrates. Man bringt die Masse schnell zwischen zwei Platten von verglühtem Porcellan und setzt dieselbe unter eine mit einer Glasplatte verschlossene Glocke, unter der sich frisch concentrirtes Schwefelsäuremonohydrat befindet. Ungefähr nach vierzehn Tagen, findet man, dass diese Krystalle, nachdem man sie behufs der Analyse in ein verschlossenes Röhrchen gebracht hat, bei + 26° schmelzen Diese Masse besteht aus durchsichtigen prismatischen Krystallen, die an der Luft rauchen und folgende Zusammensetzung haben:

angewendete Säure	2,235
schwefelsaurer Baryt	5,775
wasserfreie Schwefelsäure	1,913
Wasser durch Differenz	0,322.

Daraus berechnet sich ($SO_3 = 500$: $BaO = 956,6$)

Verhältniss der Aequivalente.

$$\frac{1,913}{500} = 3,826 - 1,336 \times 3 = 4,008\ SO_3$$

$$\frac{322}{112,5} = 2,862 - 1 \times 3 = 3\ HO.$$

d. h.

	Versuch.	Berechnung.	Aequivalent.	
Schwefelsäure	85,59	85,56	2000,0	$4(SO_3)$
Wasser	14,41	14,44	337,5	$3(HO)$.

Die bis jetzt bekannten verschiedenen Verbindungen von Schwefelsäure und Wasser sind folgende:

Schmelzpunkt + 25° (zweifelhaft)		SO_3	Siedepunkt nicht bestimmt.
„ unbestimmt		$2(SO_3)HO$	„ „ „
„ + 26° Jacq.		$4(SO_3),HO$	„ „ „
Gefrierpunkt 0° Jacq.		SO_3, HO	„ „ 310°
„ + 8° Jacq.		SO_3,2HO	„ unter 200°
Bleibt bei — 40° im leeren Raume flüssig und wird bei — 20° und bei gewöhnlichem Drucke dicklich	Jacq.	SO_3,3HO	„ „ „
		SO_3,4HO	„ „ „
		SO_3,5HO	„ „ „
		SO_3,6HO	„ „ „

Gay-Lussac hat zuerst die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker auf die Thatsache gelenkt:

dass eine bei 100° gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron im leeren Raume bei einer Temperatur flüssig bleibt,

die weit unter der liegt, bei welcher die Masse bei gewöhnlichem Luftdrucke erstarrt.

Die von Gay-Lussac angestellten Versuche zur Erklärung dieser Erscheinung reduciren sich auf folgende sechs Beobachtungen:

1. Eine bei 100° gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron, die sich in einer vollständig von Luft befreiten ausgezogenen Röhre befindet, gestand sogleich zu einer Masse, als man die Spitze dieser Röhre abbrach.

2. Eine bei 100° gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron wurde in fünf Barometerröhren vertheilt, die mit ausgekochtem Quecksilber angefüllt waren; in zwei dieser Röhren krystallisirte die Lösung, sobald man eine Blase von Luft oder eines anderen Gases hatte eintreten lassen.

3. Dieselben Lösungen krystallisirten ferner, als nach heftigem Schütteln sich kleine Luftblasen im Gipfel der Barometerröhre angesammelt hatten.

4. Sie krystallisirten auch durch wiederholtes Schütteln der Barometerröhre, ohne dass eine Luftblase zur Lösung getreten war.

5. Sie krystallisirten aber nie in Barometerröhren, wenn diese sogleich nach dem Einbringen der Flüssigkeit, über ausgekochtem Quecksilber ruhig stehen gelassen wurden.

6. Eine bei 100° gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron in einem Glase mit einer Schicht von Terpenthinöl bedeckt, krystallisirt sogleich, wenn man in diese Lösung einen Eisendrath oder einen Glasstab bringt, oder in dieselbe einen Krystall fallen lässt.

Gay-Lussac schrieb der Gruppirung der Moleküle des schwefelsauren Natrons die Eigenschaft zu, unter gewissen Umständen nicht zu krystallisiren.

Nimmt man chemische Typen an, so könnte man noch mit Grund die Behauptung aufstellen, dass das Schwefelsäuremonohydrat als mit dem schwefelsauren Natron homolog, ein ähnliches Verhalten zeigen müsse. In der That kann man dasselbe im leeren Raume bei einer Temperatur von — 40° selbst bei starkem Schütteln nicht krystallisirt erhalten, während es, wie ich weiter oben gezeigt habe, bei gewöhnlichem Drucke bei 0° krystallisirt.

Wenn man bei 100° in einer drei Millimeter dicken zugeschmolzenen Glasröhre geschmolzenen Chromalaun ungefähr eine Stunde lang einer Temperatur von — 20° aussetzt, so bleibt die Lösung constant flüssig und durchsichtig; bewegt man aber die Röhre, sobald man die Spitze abgebrochen hat, oder ritzt man dieselbe mit einem Glasstabe, so wird die Masse plötzlich ohne Freiwerden von Wärme fest. Zieht man nun in Betracht, dass die Schwefelsäure mit 2, 3, 4, 5 und 6 Aequivalenten Wasser, und das unterschwefligsaure Natron gleiche Erscheinungen darbieten, so verliert die aufgestellte Hypothese bedeutend von ihrem Werthe.

Wir wollen jetzt versuchen, ob zwischen den von Gay-Lussac beobachteten Thatsachen, den neuerdings von Dony studirten Cohäsionserscheinungen und den von mir angegebenen Thatsachen irgend eine Beziehung stattfindet.

Zuerst sind alle Versuche bisher in Röhren von ganz geringem Durchmesser angestellt worden und es ist bekannt, dass unter diesen Bedingungen die Cohäsionskraft der Flüssigkeit und die ihrer Adhärenz an die Wände je nach dem Durchmesser der Röhren und hauptsächlich nach der Consistenz der Flüssigkeiten variirt.

Die Untersuchungen von Dony über die Cohäsion der Flüssigkeiten und ihrer Adhärenz an festen Körpern haben uns in der That gezeigt, dass die Cohäsionskraft der Schwefelsäure in Verbindung mit der Adhärenz zu dem Glase bedeutend genug sind, um einer Schwefelsäuresäule von 1,25 Millimetern Höhe in einer Röhre von einem Centimeter Durchmesser das Gleichgewicht zu halten.

Derselbe Physiker zeigte uns unter anderem, dass das Wasser, wenn es sorgfältig von der Luft gereinigt worden ist, in einer Röhre von 8 Millimeter Durchmesser eine solche Cohaerenz und Adhäsion zeigt, dass der Siedepunkt bis auf 135° erhöht werden kann, was ungefähr einem Druck von 3 Atmosphären entspricht. Mit anderen Worten lässt sich das oben Gesagte so ausdrücken: diese vereinigten Kräfte können in derselben Röhre einer von Luft befreiten Wassersäule von 30 Metern Höhe das Gleichgewicht halten.

Nach den Versuchen von Dony bedarf es nur der Gegenwart einer unendlich kleinen Luftblase, um sogleich die Cohäsi-

onskraft und seine Adhärenz zu den Wänden der engen Röhre bedeutend zu modificiren.

In Folge der Lösuug dieser Luftblase in der Flüssigkeit, folgt diese der Schwerkraft und die Angaben in der Monometerröhre werden regelmässig, der Siedepunkt wird constant, und, wenn ich mich so ausdrücken darf, die durch äusseren Einfluss hervorgebrachten Molecularerschütterungen geben mit grösserer Leichtigkeit vor sich.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass die Gleichgewichtsveränderungen in den Versuchen 1, 2, 3 und 5 von Gay-Lussac der mechanischen Einwirkung der Blase irgend eines Gases auf die Cohäsion und die Adhärenz einer von Luft befreiten Lösung von schwefelsaurem Natron zugeschrieben werden können.

Aber diese gegenseitige Einwirkung der Flüssigkeiten auf die Wände eines engen Gefässes wird auch bei gewöhnlichem Drucke ausgeübt. Wenn man nach Dony einen Wasserhammer in siedendes Wasser taucht, die Röhre über der Flüssigkeitsoberfläche abschneidet und den untern Theil der Röhre schnell erhitzt, so wird die erste Dampfblase plötzlich die Adhärenz und Cohäsion des Wassers überwinden und letzteres mit gewaltiger Explosion aus dem Gefässe herausschleudern.

Dieses Factum erlaubt die Annahme, dass eine bei 100° gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron, die sich in einem offenen Gefässe und mit einer Schicht Terpenthinöl bedeckt befindet, bei der Berührung mit einem Eisendraht oder mit einem Glasstab nur dadurch krystallisirt, dass zugleich einige kleine Luftblasen mit eingeführt werden.

Diese Molekularbewegungen, welche jede Krystallisation eines flüssigen Körpers oder einer gesättigten Lösung begünstigen, werden durch Klebrigkeit der Flüssigkeiten bedeutend verändert, daraus folgt nothwendigerweise, dass ich die Röhren von grösserem Durchmesser, in welchen sich die Schwefelsäure mit 1 und 2 Aequivalenten Wasser, der Chromalaun und das unterschwefligsaure Natron befand, nicht nur bewegen, sondern auch die Masse mit einem Glasstab umrühren musste.

Schlüsse.

1. Hinsichtlich des Gefrierpunktes der Schwefelsäure mit einem und zwei Aequivalenten Wasser existiren mindestens zehn

verschiedene Angaben. Bei Wiederholung der bezüglichen Versuche lernt man die Vorsichtsmaassregeln kennen, die bei der Bestimmung des Gefrierpunktes klebriger Flüssigkeiten angewendet werden müssen. Daraus erklären sich die verschiedenen widersprechenden Angaben. In Folge dieser Beobachtungen wurde die Krystallisation einer bei 100° gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron mit den Gefrierungserscheinungen des Mono- und Bihydrates der Schwefelsäure eines Theils und mit den von Dony über die Cohäsion von Flüssigkeiten in Beziehung gebracht.

2. Es wurde Schwefelsäure mit 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Aeq. Wasser dargestellt, ihr specifisches Gewicht bestimmt, und sie mit den nämlichen Hydraten durch langsame Verbindung im leeren Raum erhalten, verglichen.

3. Ihr Widerstand gegen das Gefrieren bei einer Temperatur von — 20° und 40° zeigt uns, dass alle diese Producte in der That wirkliche Verbindungen sind.

4. Auf synthetischem und analytischem Wege ist eine neue Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat entdeckt worden. Die durch Synthese erhaltenen und in der vorstehenden Abhandlung analysirten Verbindungen sind: $4(SO_3), 3HO; SO_3, 3(HO); SO_3, 4(HO); SO_3, 5(HO); SO_3, 6(HO)$.

LXIII.

Ueber das Saponin.

Von

Ferdinand le Beuf.

(Compt. rend. XXXI. p. 652.)

Das Saponin wurde im Jahre 1832 von Bussy aus der levantinischen Seifenwurzel (*Gypsophila struthium*) und im Jahre 1828 von Henry und Boutron-Charlard aus der Quillay (*Quillaja saponaria*) dargestellt. Bis jetzt hat das reine Saponin noch keine häusliche oder arzneiliche Anwendung gefunden, während die Vegetabilien, welche Saponin enthalten, seit undenklichen Zeiten zu verschiedenen Zwecken angewendet werden.

Le Beuf nennt unter diesen Pflanzen hauptsächlich zwei Rinden, das *Yallhoy* und das *Quillay*. Die erstere dieser Rinden stammt von der *Monina polystachia* aus der Familie der Polygaleen her und scheint sich in den Umgebungen von Huanuco in Peru zu finden. Sie wurde von dem Botaniker Ruiz untersucht, welcher über diesen Gegenstand im Jahre 1805 eine Abhandlung veröffentlichte. Nach Ruiz ist die erwähnte Rinde ein Specificum gegen Ruhr und hartnäckige Durchfälle, was durch mehrere der ersten Aerzte Madrids bestätigt wird. In Peru wird dieselbe zu verschiedenen häuslichen Zwecken als Surrogat der Seife verwendet. Die chemische Analyse zeigte darin eine beträchtliche Menge von Saponin. Der hohe Preis der *Yallhoy* gestattet aber nicht, diese Rinde zur Darstellung des Saponins zu benutzen.

Die Rinde der *Quillaja saponaria* ist in dieser Beziehung viel vortheilhafter. Sie enthält eine weit grössere Menge Saponin als die vorhergehende und ist im Handel weit billiger zu beziehen. Man benutzte deshalb das *Quillay* zur Darstellung des Saponins.

Le Beuf wendete dazu die Verdrängungsmethode an und zog die Rinde mit siedendem Alkohol aus. Die weingeistige Lösung ist dunkelorangegelb, sogleich nach dem Ablaufen vollkommen hell, beim Erkalten aber trübt sie sich und es setzen sich gelbe Flocken ab, von welchen die überstehende Flüssigkeit durch Decantiren getrennt wird. Das Saponin wird auf einem Filter gesammelt und mit Aether gewaschen, bis derselbe farblos abläuft. Zu arzneilichem Gebrauch ist jedoch das ohne weiteres durch Absetzenlassen aus der alkalischen Lösung erhaltene Saponin hinlänglich rein.

Aus sechs Litern weingeistigem Saponinauszug, von dem das abgeschiedene Saponin getrennt worden war, erhielt Le Beuf durch Abdampfen 162 Grm. gefärbtes Saponin. Durch dieses Verfahren ist aber die Rinde nicht erschöpft und durch neuen Alkohol kann man noch eine Quantität ausziehen, die das Drittel von der zuerst erhaltenen beträgt. Der weingeistige Auszug enthält nach dem Erkalten ungefähr 27 Grm. Saponin im Liter, oder 3,375 p. C.

Das Saponin löst sich in Wasser wie reines Gummi und in Alkohol wie die Harze. Diese Eigenschaft ist von Le Beuf

benutzt worden, um Körper in Wasser zu lösen, die bisher nur in Alkohol aufgelöst werden konnten. Er fand, dass alle in Alkohol von 90° löslichen Körper vermittelst einer alkoholischen Saponinlösung in die kleinsten Moleküle zertheilt und selbst in beträchtlicher Menge in Wasser gelöst werden.

Auf diese Weise gelang es, Perubalsam, Tolubalsam, Guajacharz, Copaivabalsam, Ricinusöl, Theer, Asa foetida, Euphorbium, Crotonöl, Gummi guttae, Jalappenharz, Lactucarium, flüchtige Oele u. s. w. im Wasser fein zu vertheilen und milchähnliche Flüssigkeiten zu erhalten, die sich unverändert aufbewahren lassen. Einige Proben hatten selbst nach sechs Monaten noch keine Veränderung erlitten.

Le Beuf glaubt, dass man sich desselben Mittels bedienen könnte, um in Wasser die verschiedenen Jodpräparate, Chinin, Quecksilberchlorid, die Morphinsalze u. s. w. zu zertheilen.

Bemerkenswerth ist noch die Vertheilung des metallischen Quecksilbers vermittelst einer alkoholischen Saponinlösung. — Giesst man in dieses Alkoholat eine gewisse Menge Quecksilber und schüttelt man das Gefäss, so zertheilt sich das Quecksilber in sehr feine Partikelchen, welche das Ansehn von Eisenfeile haben. Diese Theilchen blieben während sechs Monaten getrennt. Wenn man nach dem Abgiessen der darüber stehenden Flüssigkeit das fein zertheilte Quecksilber in Fett giesst, so geht das Mengen mit grosser Schnelligkeit vor sich. Ein zweistündiges Reiben bewirkt, dass in dem Gemenge selbst vermittelst der Lupe keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden können.

LXIV.

Ueber die Wirkung des Chlorammoniums bei der Oxydation der Farbstoffe vermittelst Kupfersalzen.

Von

C. Koechlin und *E. M. Plessy.*

(Journ. de Pharm. et de Chim. XVIII, 401.)

Das Chlorammonium befördert auf eigenthümliche Weise die Oxydation der Farbstoffe durch die Sauerstoffsalze des Kupfers, deshalb findet dasselbe neben diesen Salzen bei den Applicationsfarben Anwendung.

Die Versuche, die wir im Folgenden beschreiben werden, gestatten uns die Theorie dieser Reaction zu erklären.

Wenn man ein Kupferblech bei Abschluss der Luft in eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd taucht, so findet bekanntlich keine Reaction statt. Setzt man aber zu dieser Lösung ebenfalls bei Abschluss der Luft Chlorammonium (das doppelte vom Gewicht des Kupfersalzes), so entfärbt sich die Lösung sehr bald *). Beim Erkalten setzen sich kleine weisse Krystalle ab, welche alle Eigenschaften des Kupferchlorürs haben. Entfernt man nun das Metallblech aus der Lösung und schüttelt dieselbe bei Luftzutritt, so nimmt sie ihre ursprüngliche Färbung wieder an und es bildet sich von Neuem Kupferoxyd.

Aus diesem Versuche ergiebt sich die Function des Chlorammoniums, wenn dasselbe mit einem Kupferoxydsalz und einem organischen Farbstoff angewendet wird. Dieser Farbstoff nimmt augenscheinlich die Stelle des Metalles bei dem angegebenen Versuche ein und dient zur Reduction des Kupfers. Auf den Zeugen bleibt aber die Reaction unter günstigen Umständen hierbei nicht stehen; nach der Reduction bleibt eine Verbindung zurück, welche durch die Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren, der Oxydation einen neuen Nahrungsstoff zuführt. Daraus geht deutlich der Nutzen der Anwendung des Chlorammoniums hervor, da

*) Eine Methode der quantitativen Bestimmung des Kupfers ist von Levol auf diese Reaction begründet worden.

man zu einer Substanz, die eine grosse Menge oxydirender Agentien bedarf, nur wenig Kupferoxyd setzen darf, um eine ungünstige Entfärbung des Lackes auf dem Kattun zu vermeiden. Es ist dies der Fall bei dem mit St. Marthaholz erzeugten Rosa. Zu diesem Rosa setzt man nach hinlänglicher Berührung mit feuchter Luft nur eine kleine Menge Kupferoxydsalz, welche wegen der Gegenwart des Salmiaks hinreichend ist.

In diesem Falle kann man wohl annehmen, dass das Kupferoxyd als ein Mittel wirkt, das den Sauerstoff der Luft fortwährend auf das färbende Princip des St. Marthaholzes überträgt. Was diese Hypothese zu bestätigen scheint, ist der Umstand, dass ein Roth, das einige Wochen ohne Spülen sich selbst überlassen war, sobald es das Maximum der Röthe erreicht hat, wieder hellbraun wird und allmählich mehr und mehr verbrannte Färbungen annimmt.

Trotz des Nutzens des Salmiaks bei der Oxydation mit verhältnissmässig geringen Mengen von Kupferoxydsalz, ist die Anwendung dieses Salzes nicht frei von Mängeln, wenn es sich um die Darstellung von Dampffarben handelt. In diesem Falle würde selbst eine sehr geringe Menge von Salmiak oxydirend einwirken.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass, wenn die durch Reduction des Kupferoxydsalzes erzeugte Kupferoxydulverbindung, bei Gegenwart von Salmiak und eines Kupferbleches, Sauerstoff aus der Luft aufnehmen kann, diese Verbindung ebenso wie das Kupferoxyd zur Oxydation eines Farbstoffes angewendet werden kann. Dies ist in der That auch von uns beobachtet worden.

250 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd und 375 Grm. Chlorammonium wurden in einer solchen Menge Wasser gelöst, dass das Volumen desselben ein Liter betrug. Ein Theil dieser Lösung wurde durch Kupferspäne reducirt. Das Uebrige wurde so wie es war aufgehoben. Andererseits wurde eine hinreichend verdickte Katechufarbe (200 Grm. auf das Liter) dargestellt. In gleiche Volumen Farbe (zwei halbe Liter) wurde ein Deciliter von einer jeden Kupferlösung gegossen, damit sogleich darauf gedruckt und nach hinlänglichem Aussetzen an die Luft mit Dampf behandelt. Nach der Behandlung mit Dampf wurde der Effect beobachtet und es ergab sich, dass vermittelst der reducirten Flüssigkeit die Oxydation am weitesten vorgeschritten war.

Und es erscheint dies keineswegs aussergewöhnlich, wenn man in Betracht zieht, dass, sobald das Kupferoxyd aufgelöst ist, ehe es Sauerstoff abgiebt und die Luft ebenfalls Sauerstoff abzugeben veranlasst, die Oxydation des Farbstoffes schneller dort vor sich gehen muss, wo am meisten Metall ist, da die Quantität des Sauerstoffs dieselbe in dem Kupferoxydsalze bleibt, und dies ist bei unserer Kupferlösung der Fall, in welcher das Metall befindlich gewesen war. Es hat sich Kupfer gelöst und ausserdem nichts wegen des Abschlusses der Luft verändert; sobald aber die Luft einwirken kann, bildet sich eine Quantität Kupferoxyd, welche doppelt so gross als die in der Lösung befindliche und die doppelte Menge Sauerstoff zu liefern im Stande ist.

Für den vorliegenden Gegenstand ist der Hauptcharakter des Gemenges eines Kupfersalzes mit Salmiak der, dass es ein färbendes Princip leicht oxydirt. Wenn es nun nachgewiesen ist, dass das Chorammonium die oxydirende Kraft eines Kupfersalzes begünstigt, so weiss man noch nicht, ob auch ein jedes andere Ammoniaksalz einen ähnlichen Effect hervorbringe. Durch folgende Versuche ist es uns gelungen, diese Frage zu erledigen.

Gleiche Quantitäten Aetzammoniak mit verschiedenen Säuren gesättigt, wurden stets zu demselben Volumen einer Normallösung von Catechu gesetzt, das den vierten Theil vom Gewicht des Farbstoffes an schwefelsaurem Kupferoxyd enthielt.

Zur grösseren Deutlichkeit bezeichnen wir die Säuren, die wir angewendet haben, mit Nummern, diese Nummern geben in der Folge die zum Druck verwendeten Farben an:

1. Chlorwasserstoffsäure	mit einem Volumen Aetzammoniak.
2. Salpetersäure	
3. Essigsäure	
4. Schwefelsäure	
5. Oxalsäure	
6. Weinsäure	
7. Citronensäure	

Diese verschiedenen Ammoniaksalze wurden zu der Normal-Catechulösung gesetzt. Ein Volumen dieser Lösung wurde gelassen, wie es war, damit die Einwirkung des Kupfersalzes allein bei der Oxydation des Farbstoffes wahrgenommen werden konnte. Die Farbe, welche kein Ammoniaksalz, sondern nur Kupferoxydsalz enthielt, wurde mit 0 bezeichnet.

Nach dem Drucke lässt man die Zeuge einige Tage der Luft ausgesetzt; man findet dann, dass die Farben 0, 4, 5, 6, 7

dieselbe Intensität haben, 2 und 3 sind dunkler als die vorstehenden, No. 1 zeigt endlich die grösste Intensität der Farbe. Daraus glauben wir schliessen zu dürfen, dass bei No. 1 Oxydation stattfand, dass bei No. 2 und 3 mehr das Entweichen einer flüchtigen Säure als die Oxydation den Ton der Farbe erhöht und dass bei allen übrigen Nummern 0, 4 und 5 keine Veränderung stattgefunden hat.

Bei den der Luft ausgesetzten Farben bemerkten wir Folgendes: Diese Farben wurden mit Dampf behandelt und es liessen sich dieselben Unterschiede bemerken; No. 1 d. h. diejenige Farbe, welche Chlorammonium enthielt, zeigte sich auch am dunkelsten.

Das Chlorammonium ist also unter allen Ammoniaksalzen dasjenige, welches kräftig bei der Oxydation der Farbstoffe mitwirkt. Andererseits haben wir schon bemerkt, dass bei Gegenwart von metallischem Kupfer und einem Kupferoxydsalze, eine leichte Reduction des letzteren Salzes stattfindet. Durch Verbindung beider Thatsachen wurden wir veranlasst, vergleichungsweise den Einfluss des Chlorammoniums und den der ammoniakalischen Lösungen 2, 3, 4, 5 auf die Reduction eines Kupferoxydsalzes durch metallisches Kupfer zu untersuchen; wir fanden, dass keine dieser Lösungen die bei dem Salmiak beobachtete Reaction hervorbringt. Dieses Salz zeigt darin eine Eigenthümlichkeit, welche deshalb für uns von Interesse ist, da sie den Vergleich rechtfertigt, den wir zwischen einem reducirenden Metall und einem Farbstoff angestellt haben. Es sind nämlich hier zwei Reihen, die eine mit einem Metall, die andere mit einem Farbstoff; bei allen übrigens gleichen Bedingungen stimmen die Resultate überein und zeigen, dass die Einwirkung des Chlorammoniums eine ganz eigenthümliche ist, dass ferner diese Einwirkung bei Anwesenheit eines reducirenden Körpers, der nun entweder Metall oder Farbstoff sein kann; auf gleiche Weise vor sich geht.

Dem Vorstehenden zufolge lässt sich die Einwirkung des Salmiaks auf ein Kupferoxydsalz leicht begreifen; diese Einwirkung geht ohne Betheiligung des Ammoniaks vor sich. Es entstand nun die Frage, ob nicht ein anderes Chlormetall, z. B. das Chlornatrium, eine ähnliche Wirkung wie das Chlorammonium hervorbringen könne.

Diese Frage wurde durch folgenden Versuch bestätigend gelöst. Zu der schon erwähnten Normal-Catechulösung wurde eines Theils Chlornatrium, andern Theils Chlorammonium gesetzt. Abgesehen von dem Reflex der Färbung schienen die erhaltenen Resultate gleich und die Oxydation war in beiden Fällen gleich weit vorgeschritten.

Dieser Versuch zeigt auf entscheidende Weise, dass das Chlorammonium bei einer Farbe, zu welcher ein Kupferoxydsalz angewendet wird, ohne Zweifel wie jedes andere Chlormetall einwirkt, indem durch die entstehende doppelte Zersetzung Kupferchlorid sich bildet. So wie aber dieses Salz entstanden ist, ist das Chlorammonium bei der darauf folgenden Oxydation der Farbstoffe unwirksam. Wir glaubten, dass durch die Eigenschaft des Kupferchlorürs, sich in chlorammoniumhaltigem Wasser zu lösen, zwischen dem Chlorammonium und dem Chlornatrium ein Unterschied stattfinden könnte, unsere Untersuchungen über diesen Gegenstand gaben aber nichts derartiges zu erkennen. Das Chlornatrium wirkt wie das Chlorammonium und hinsichtlich des letzteren ist die Einwirkung vollkommen klar; diese Einwirkung hat nur die Erzeugung von Kupferchlorid zum Zweck, das besser als jedes andere Kupferoxydsalz die Oxydation des Farbstoffes begünstigt. Es lässt sich dies durch folgenden Versuch beweisen.

Wenn man in zwei gleiche Quantitäten einer verdickten Catechulösung, in die eine Kupferchlorid und in die andere schwefelsaures Kupferoxyd bringt, so bemerkt man, dass durch blosses Aussetzen an die atmosphärische Luft oder besser noch durch Behandeln mit Dampf, nur bei der mit Kupferchlorid versetzten Flüssigkeit die Farbe sich entwickelt und dass nur bei dieser Oxydation stattgefunden hat.

Das Chlorammonium hat demnach bei den Farben, bei welchen es Anwendung findet, die Bestimmung, eine doppelte Zersetzung hervorzubringen und dadurch Kupferchlorid zu erzeugen, welches auf die Farbstoffe eine besonders energische Wirkung ausübt. Die Anwendung dieser Salze ist mithin in gewissen Fällen gerechtfertigt.

Das Chlorammonium kann durch jedes andere Chlorür, durch Chlornatrium, durch Chlorkalium, durch Chlorcalcium, durch Chlorzinn u. s. w. ersetzt werden.

LV.

Notiz zu der vorstehenden Arbeit.

Von

H. Schlumberger.

(Ibid. p. 406.)

H. Schlumberger hat die vorstehenden Versuche wiederholt, und sowohl aus seinen eigenen Untersuchungen, als auch aus denen von Köchlin und Plessy zieht er folgende Schlüsse:

1. Die Einwirkung des mit Kupfersalzen gemengten Chlorammoniums hat zum Zweck, Doppelsalze zu erzeugen, welche die Eigenschaft haben, Farbstoffe zu oxydiren und sich zu zersetzen, so dass dieselben Kupferoxyd an den veränderten oder oxydirten Farbstoff abgeben, der sich in diesem Zustande auf dem baumwollenen Zeuge befestigt.

2. Das Chlorammonium kann bei der Fixirung und Oxydation von Farbstoffen durch Kupferoxydsalze durch kein anderes Chlormetall ersetzt werden.

3. Diese Resultate stimmen überein bei Versuchen, die mit Limaholz, Campecheholz und mit Catechu angestellt worden sind.

4. In grossen Quantitäten angewendetes Kupferchlorid und salpetersaures Kupferoxyd fixiren und oxydiren gleichfalls das Catechu; es ist aber dazu eine so grosse Menge dieser Salze erforderlich, dass die Anwendung im Grossen unausführbar erscheint.

5. Der auf den Zeugen durch die Doppelsalze des Kupfers oxydirte und fixirte Farbstoff des Catechus erzeugt eine dunkelbraune Farbe.

6. Der nicht oxydirte Farbstoff des Catechus kann in Verbindung mit Kupferoxyd gleichfalls auf Zeug fixirt werden; die erzeugten Farben sind aber heller als die durch Oxydation hervorgebrachten.

7. Das Catechu kann auf baumwollenen Zeugen ohne Mordant wie Kupferoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde, Kalk u. s. w. nicht fixirt werden.

Literatur.

Repetitorium und Examinatorium der Chemie von A. Michaelis. Zweites Bändchen. Organische Chemie. Tübingen 1850. Laupp'sche Buchhandlung.

Zur Physik der Erde. Vorträge für Gebildete über den Einfluss der Schwere und Wärme auf die Natur der Erde. Von Dr. H. Buff, Professor der Physik a. d. Universität Giessen. Braunschweig, Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn. 1850.

Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie von Heinrich Rose. Erster Band. Die Lehre von den qualitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. Zweiter Band. Die Lehre von den quantitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig, Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn. 1851.

Handbuch der Chemie von Leopold Gmelin. Vierte Auflage. 32. und 33. Lieferung. (V. Band, Bogen 21—36). Heidelberg, Universitäts-Buchhandlung von K. Winter. 1850.

Commentar zur preussischen Pharmacopoe nebst Uebersetzung des Textes. Nach der 6. Auflage der Pharmacopoea borussica bearbeitet von Dr. Friedrich Mohr, assessor pharmaciae etc. 7. und 8. Lieferung. (Schluss des Werkes). Braunschweig, Druck und Verlag von Vieweg und Sohn. 1850.

Lehrbuch der chemischen Technologie zum Unterricht und Selbststudium. Bearbeitet von Dr. F. Knapp. 2. Bandes 5. und 6. Lieferung. (12. und 13. Lieferung.) Mit zahlreichen Holzschnitten. Braunschweig, Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn. 1850.

Anleitung zur chemischen Analyse zum Gebrauch im chemischen Laboratorium zu Giessen. Bearbeitet von Dr. H. Will a. o. Professor etc. 2. Auflage. Heidelberg, Ak. Verlagshandlung von C. F. Winter. 1851.

Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse von H. Will. Zweite Auflage. Heidelberg Ak. Verlagshandlung von Winter. 1851.

Druckfehler.

Scheerer und Marchand:

S. 20, Z. 11 v. u. l. hellen statt halben.

Polym. Isomorphismus:

S. 1. Z. 5 v. u. l. nicht erheblich statt erheblich.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1850.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XLIX—LI.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I. (J.)

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

